

酯交换法合成碳酸二甲酯的工艺优化与节能研究

张天宇¹, 李海勇², 侯颖¹, 刘聪¹, 王红星^{1*}

(1. 天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457; 2. 天津纯态化学工程技术有限公司, 天津 300457)

摘要:提出了一种用新型催化剂(DMC-C)酯交换合成碳酸二甲酯(DMC)的工艺。首先对 DMC-C 催化剂的催化性能进行了动力学实验研究,并对 DMC-C 催化剂酯交换合成碳酸二甲酯的工艺进行了实验研究,以确定工艺的可行性;然后对工艺进行流程模拟和优化设计,考察了回流比和进料位置等对碳酸丙烯酯(PC)转化率和塔顶碳酸二甲酯质量分数的影响,得出优化后的各操作参数;在此条件下引入热泵耦合技术进一步降低了能耗和成本,为碳酸二甲酯的高效节能生产提供了新途径。

关键词:非均相催化剂;过程模拟;碳酸二甲酯;热泵精馏

中图分类号:TQ03

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)S1-0230-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S1.043

Optimization and energy-saving study of transesterification-route dimethyl carbonate synthesis process

ZHANG Tian-yu¹, LI Hai-yong², HOU Ying¹, LIU Cong¹, WANG Hong-xing^{1*}

(1. College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China; 2. Tianjin Pure Chemical Engineering Technology Co., Ltd., Tianjin 300457, China)

Abstract: A novel process is proposed for the synthesis of dimethyl carbonate (DMC) via transesterification process using a new catalyst (DMC-C). Firstly, the catalytic performance of DMC-C is studied through kinetic experiments. The feasibility of the process for DMC synthesis via transesterification with DMC-C catalyst is verified experimentally. Subsequently, process simulation and optimization are carried out to examine the influence of operation parameters such as reflux ratio and feed location on the conversion of propylene carbonate (PC) and the mass fraction of DMC at the top of the column. The optimal operation conditions are determined according to the simulation results. Furthermore, a heat pump is integrated into the optimized process to reduce energy consumption and cost. This study provides a new approach for the efficient and energy-saving production of DMC.

Key words: heterogeneous catalyst; process simulation; dimethyl carbonate; heat pump distillation

利用碳酸丙烯酯(PC)与甲醇酯交换合成 DMC 具有许多独特的优点:对设备腐蚀小,PC 转化率高,生产过程三废少。该工艺唯一的副产物丙二醇有多种用途,如在塑料合成方面,丙二醇可用于合成聚酯树脂^[1],并且丙二醇还可以与 CO₂ 结合再次转化为 PC 作为原材料使用^[2-3]。碳酸二甲酯(DMC)则被广泛应用于许多行业,如燃料添加剂^[4]、锂离子电池^[5]、高分子材料^[6]、绿色溶剂^[7]等。整体而言,相对于其他合成方法,采用酯交换法合成 DMC 是一条绿色、环保的合成路线^[8-9],得到了广泛的关注。

酯交换法是目前国内工业生产 DMC 的主要方法^[10],该工艺可以联产品质高的丙二醇^[11-12]。但是,现有工艺所用的甲醇钠催化剂存在一些问题^[13-14]:价格昂贵^[14],容易受反应条件影响而活性下降,制备和使用过程可能污染环境,回收再利用难度大。因此,本文中采用非均相催化剂 DMC-C 来进行碳酸丙烯酯与甲醇的酯交换实验,该催化剂具有良好的催化活性和选择性。首先通过动力学实验研究了 DMC-C 催化剂的催化性能,并进行了工艺

可行性的实验验证。在此基础上,利用 Aspen Plus 软件对该工艺进行了流程模拟和优化,重点考察了操作参数如回流比、进料位置等对 PC 转化率和塔顶 DMC 质量分数的影响,得出了最优工艺条件。在优化的基础上,进一步引入了热泵耦合技术,通过热量梯级利用和冷热能量匹配,有效降低了能耗和成本。

1 实验和方法

1.1 主要仪器及试剂

1.1.1 实验装置

实验装置设计如图 1、图 2 所示。

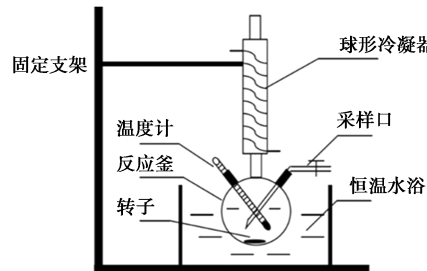
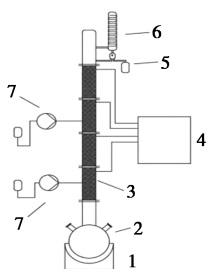


图 1 动力学实验装置

收稿日期:2024-05-06;修回日期:2025-01-07

作者简介:张天宇(1998-),男,硕士生,研究方向为反应精馏,zhangtianyu1998@mail.tust.edu.cn;王红星(1978-),男,博士,教授,研究方向为化工强化、化工过程系统工程,通讯联系人,wanghx@tust.edu.cn。



1—电加热器;2—精馏釜(带温度计,取样器);3—塔节;
4—仪表箱;5—接收器;6—冷凝器;7—进料泵

图 2 精馏实验装置

1.1.2 实验试剂

碳酸丙烯酯(PC),分析纯,山东利兴新材料股份有限公司;碳酸二甲酯(DMC),工业优级品,山东维尔斯化工有限公司;甲醇(CH_3OH),分析纯,天津市江天化工有限公司;1,2-丙二醇(PG),工业优级品,山东维尔斯化工有限公司;DMC-C 催化剂,石家庄催化剂厂。

1.2 实验流程

1.2.1 动力学实验流程

首先,按图 1 仔细组装实验装置,检查各部件连接的稳固性。启动恒温磁力搅拌器观察搅拌是否平稳、升温是否正常,并开启循环水系统。其次,精确称量一定质量的甲醇和碳酸丙烯酯,加入到反应烧瓶中,进行预热处理。当温度稳定在预设值后,加入催化剂,同时启动计时。在反应过程中,按照设定的时间间隔对反应物进行取样。取出的样品立即置于冷水中淬灭反应。样品冷却一段时间后,加入正丙醇作为内标物,通过气相色谱分析其组成并记录相关实验数据。

1.2.2 精馏实验流程

按图 2 将实验装置连接起来,对所有连接部分进行检验,并做好密封。先向 3 000 mL 的塔釜中加入 2 000 mL 甲醇充当垫料,通入循环冷却水,然后打开塔釜电加热和塔身保温带伴热,逐渐升高塔釜温度,观察塔釜出现沸腾状态,此时塔顶的温度开始上升,直至全回流,待塔顶回流稳定 1 h 后,设定回流比,开始进料,其中甲醇从第一段塔节中部进入,PC 从第四段塔节中部进入。进料 2 h 后取样,后每间隔 1 h 后收集接收器中的全部产物,对产物进行色谱分析。在塔顶得到碳酸二甲酯和甲醇的共沸物。塔釜得到丙二醇、甲醇、微量的碳酸丙烯酯,其中丙二醇的含量应高于 40% 来避免增加后续塔的负荷。通过实验确定适宜的进料摩尔比、回流比、精馏段塔板数以达到更高的 PC 转化率。

1.3 分析方法

实验利用安捷伦(Agilent 125-7062)气相色谱仪,使用内标法处理数据,以正丙醇为内标物,气相色谱采用热导检测器(FID),以氢气为载气,色谱操作条件如下:

色谱柱:毛细管柱,型号 DB-WAX, $60 \times 0.53 \text{ mm} \times 1 \mu\text{m}$ 。

进样口温度: 230°C 。

检测器温度: 230°C 。

进样量: $0.6 \mu\text{L}$ 。

程序升温:色谱柱初温 50°C ,维持 4 min,以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 程序升温,终温为 230°C ,维持 4 min。以正丙醇为内标物,测定出各组分与内标物的校正因子回归线。同时通过内标法计算反应体系中各组分的质量,根据组分质量计算得到转化率等。

2 流程模拟

2.1 工艺流程模拟

采用 Aspen Plus 软件中的 RadFrac 模块的反应精馏模型,对工艺流程进行了研究。选择 NRTL(非随机双液)物性方法,并使用 UNIFAC 基团贡献法计算缺失的二元交互作用参数^[15-18]。由于反应物沸点差别较大,本文中采取分两股进料,碳酸丙烯酯从上面进料,甲醇从下面进料,从而形成逆向接触,增大接触时间。反应精馏塔的模拟流程如图 3 所示。

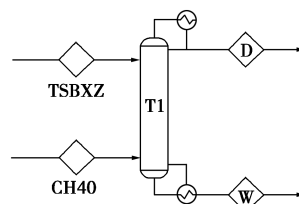


图 3 反应精馏塔模拟流程

反应精馏塔的 PC 流通股进料温度为 100°C ,进料压力为 0.2 MPa;MeOH 流通股进料温度为 60°C ,进料压力为 0.2 MPa;塔顶获得碳酸二甲酯和甲醇的共沸物,塔釜为丙二醇、甲醇、少量的碳酸丙烯酯和催化剂。在模拟过程中通过改变理论塔板数、回流比等操作条件,在分析 PC 转化率后,选取反应精馏塔的操作参数。

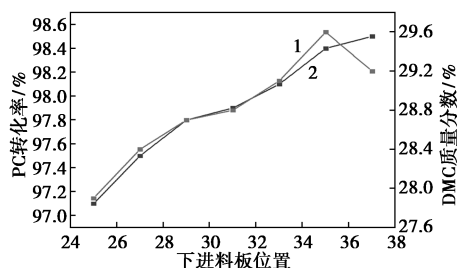
2.2 模拟结果及优化

主要考虑了在一定操作参数下,反应精馏最终得到的碳酸丙烯酯转化率和塔顶碳酸二甲酯质量分数。由于塔顶碳酸二甲酯的含量低将会增加后续分离所造成的能耗,增加成本,并且塔顶共沸物中

DMC 含量对经特殊分离后得到 DMC 纯度和分离条件的影响较大。因此在保证碳酸丙烯酯转化率的条件下,还要保证塔顶碳酸二甲酯的含量尽量高。

2.2.1 进料位置的影响

轻组分甲醇从反应段下段进入。根据得到较高的碳酸丙烯酯转化率和塔顶碳酸二甲酯的质量分数时的操作条件,选择适宜的下进料板位置。考察了进料位置对 PC 转化率的影响,从图 4 中可知,将进料位置从第 25 块塔板依次改变到第 38 块塔板时,PC 转化率在第 25 块至第 35 块塔板之间明显增多,在第 35 块至第 38 块塔板中下降;再沸器热负荷的变化与丙交酯的产率的变化一致。从反应产率和能量消耗 2 方面进行分析,确定了进料位置为第 35 块塔板。



1—PC 转化率;2—DMC 质量分数

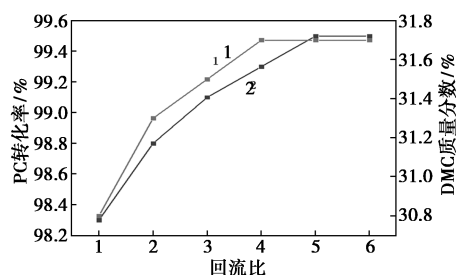
图 4 进料位置对 PC 转化率的影响

2.2.2 回流比的影响

如图 5 所示,回流比在 1~5 时,碳酸丙烯酯的转化率及塔顶 DMC 质量分数都随着回流比的增大而增大;回流比为 1~5 时,增加速度较为缓慢;但是在回流比为 5~6 时,PC 转化率未出现明显变化。因此,综合考虑,最终选取回流比为 5。

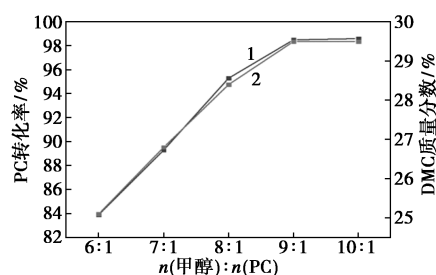
2.2.3 进料摩尔比

从图 6 可以看出,甲醇与 PC 进料摩尔比在 6~9



1—PC 转化率;2—DMC 质量分数

图 5 回流比对 PC 转化率的影响



1—PC 转化率;2—DMC 质量分数

图 6 进料摩尔比对 PC 转化率的影响

时,PC 转化率的增加效果十分明显;进料摩尔比超过 9 后,PC 转化率增加幅度减缓,DMC 含量未有明显变化。在保证一定 PC 转化率的情况下,考虑到后续的分难度以及能耗,最终选择甲醇与碳酸丙烯酯的进料摩尔比为 9。

2.3 热泵耦合工艺

由于反应精馏塔冷凝器和再沸器存在较大的能量差,并且精馏过程中反应存在平衡限制,为了在高摩尔比下达到理想的转化率,所需能耗和年度总成本(TAC)会大幅增加。因此考虑通过热泵耦合的方式,利用塔顶冷凝释放的热量驱动塔底再沸,实现热量自供和梯级利用,从而降低能耗和 TAC。热泵耦合工艺流程如图 7 所示。

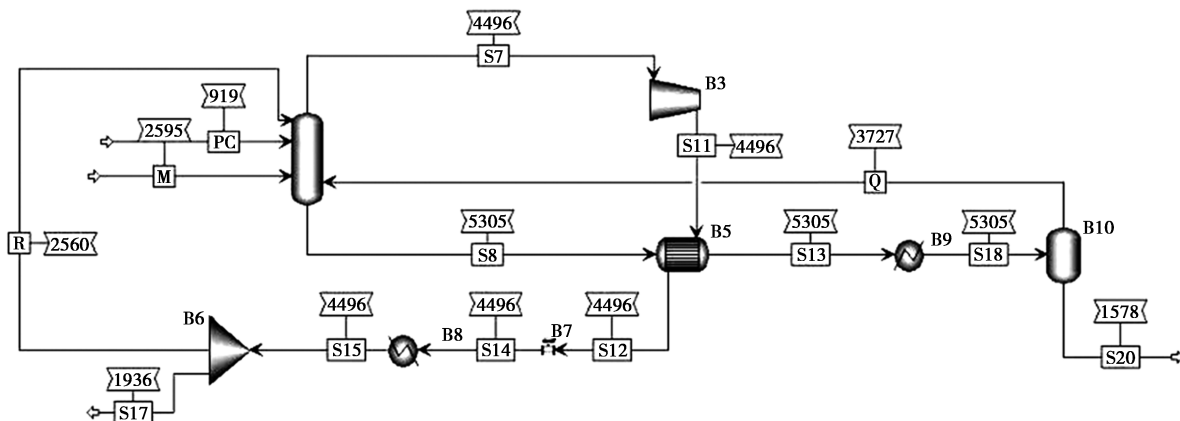


图 7 热泵耦合流程

2.4 TAC 优化结果

经过较优条件的确定,各操作设备的一些相关参数和 TAC 组成比例如表 1~表 3 所示。

表 1 整体工艺流程的 TAC 优化结果

项目名称	数值
精馏塔 RD 塔板数	44
精馏塔 RD 塔径/m	0.8
精馏塔 T 塔板数	54
精馏塔 T 塔径/m	1.2
催化剂总量/kg	1102572
分相器个数	1
精馏塔 RD 再沸器的热负荷/kW	129.843
精馏塔 RD 冷凝器的热负荷/kW	-238.114
精馏塔 T 塔再沸器的热负荷/kW	2588.38
精馏塔 T 塔冷凝器的热负荷/kW	-2528.86
精馏塔 RD TAC/美元	318906.35
精馏塔 T TAC/美元	1165859.89

表 2 单塔工艺流程的 TAC 组成

项目名称	占 TAC 百分比/%	项目名称	占 TAC 百分比/%
精馏塔 T 塔再沸器	5	精馏塔 T 塔冷凝器	6
精馏塔 T 塔蒸汽	38	催化剂总量/kg	5
精馏塔 T 塔	25	精馏塔 T 塔冷凝水	21

表 3 热泵精馏工艺流程的 TAC 组成

项目名称	占 TAC 百分比/%	项目名称	占 TAC 百分比/%
精馏塔 RD 再沸器	2	催化剂总量/kg	11
精馏塔 RD 蒸汽	4	精馏塔 RD 冷凝水	4
精馏塔 RD	32	精馏塔 RD 换热器	11
精馏塔 RD 冷凝器	4	分水器	32

如表 3 所示,在整个 TAC 中,热泵反应精馏塔的塔设备及分水器在整个工艺流程中占有较大的比例,占到总 TAC 的 64%左右;其次是该流程的换热器设备及催化剂的成本,占到总 TAC 的 22%左右;而其他的成本占到总 TAC 的 14%左右。

3 结论

采用 Aspen Plus 软件,系统研究了碳酸丙烯酯和甲醇酯交换合成碳酸二甲酯的反应精馏新工艺,优化了工艺路线和操作参数,提出了热泵精馏节能

新流程,取得了以下主要结论:

(1)提出了反应精馏-热泵耦合的节能新流程。利用热泵将塔顶冷凝热回收,驱动塔釜重沸,实现热量自供和梯级利用。与普通精馏相比,热泵精馏可节省 70%以上的能耗,大幅降低二氧化碳排放。同时热泵系统可减小塔径和塔高 70%左右,降低设备投资,为碳酸二甲酯的清洁高效生产提供了新途径。

(2)在 Aspen Plus 软件中建立了酯交换反应精馏工艺的稳态模型,并通过模拟对工艺进行了优化。以碳酸丙烯酯的转化率和塔顶碳酸二甲酯的质量分数为目标函数,考察了进料位置、回流比和进料摩尔比等操作参数的影响。结果表明,PC 转化率可达 98.5%以上,最佳操作条件为:PC 进料板为第 15 块,甲醇进料板为第 35 块,回流比为 5,进料摩尔比(甲醇:PC)为 9:1。

(3)在优化后的操作条件下,引入热泵耦合技术,对整体工艺的能耗和成本进行了分析。结果表明,热泵精馏相比普通精馏可节省 70%以上的能耗,降低 70%左右的设备投资。热泵系统虽然增加了一定的换热器投资,但运行成本大幅降低,总成本(TAC)显著减小,证明了热泵耦合工艺的优越性和可行性,为碳酸二甲酯的清洁高效生产提供了新途径。

参考文献

- [1] 李玲. 1,2-丙二出醇的催化精制过程[D]. 天津:天津大学,2004.
- [2] Huang Z, Li J, Wang L, *et al.* Novel procedure for the synthesis of dimethyl carbonate by reactive distillation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(8): 3321-3328.
- [3] Kongpanna P, Pavarajarn V, Gani R. Assabumrungrat, techno-economic evaluation of different-based processes for dimethyl carbonate production[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2015, 93: 496-510.
- [4] Maier T, Hartl M, Jacob E, *et al.* Dimethyl carbonate (DMC) and methyl formate (MeFo): Emission characteristics of novel, clean and potentially CO₂-neutral fuels including PMP and sub-23 nm nanoparticle-emission characteristics on a spark-ignition DI-engine [J]. *Fuel*, 2019, 256: 1-13.
- [5] Gong J, Ma X, Wang, S. Phosgene-free approaches to catalytic synthesis of diphenyl carbonate and its intermediates[J]. *Applied Catalysis A General*, 2007, 316(1): 1-21.
- [6] Gao Y, Li Z, Su K, *et al.* Excellent performance of TiO₂(B) nanotubes in selective transesterification of DMC with phenol derivatives [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 301: 12-18.

(下转第 244 页)

- epoxidation with H_2O_2 [J]. *Catalysis Today*, 2010, 158 (1): 103–108.
- [12] Yang B T, Cui T X, Zhou Y Y. Preparation of an extra-large pore titanosilicate with 14×12 -ring channels and its catalytic performance in epoxidation [J]. *Journal of Porous Materials*, 2021, 28: 171–181.
- [13] Yang Q H, Wang S L, Lu J Q, *et al.* Epoxidation of styrene on Si/Ti/SiO₂ catalysts prepared by chemical grafting [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2000, 194: 507–514.
- [14] 李学峰, 张立科, 高焕新, 等. 不同硅烷对 HMS 介孔分子筛甲基接枝的对比研究 [J]. *化学研究与应用*, 2011, 23(2): 173–178.
- [15] Wai Phyu Thin, Jiang Pingping, Shen Yirui, *et al.* Entrapment of peroxophosphotungstate in SBA-15 by silylation and its catalytic efficiency in the epoxidation of soybean oil [J]. *Applied Catalysis A, General*, 2020, 596: 117537.
- [16] Matteo Guidotti, Rinaldo Psaro, Isabelle Batonneau-Gener, *et al.* Heterogeneous catalytic epoxidation: High limonene oxide yields by surface silylation of Ti-MCM-41 [J]. *Chem Eng Technol*, 2011, 34 (11): 1924–1927.
- [17] Yuan Qingchun, Hagen Anke, Roessner Frank. An investigation into the Ti-grafting structure on MCM-41 and epoxidation catalysis [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2006, 303(1): 81–87.
- [18] Peña M L, Dellarocca V, Rey F, *et al.* Elucidating the local environment of Ti(IV) active sites in Ti-MCM-48: A comparison between silylated and calcined catalysts [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, 44: 345–356.
- [19] Lin Kaifeng, Wang Lifeng, Meng Fanyan, *et al.* Formation of better catalytically active titanium species in Ti-MCM-41 by vapor-phase silylation [J]. *J Catalysis*, 2005, 235(2): 423–427.
- [20] 倪晓磊, 刘靖, 王安杰, 等. 改性 Ti-MCM-41 催化剂对过氧化氢异丙苯环氧化丙烯反应的影响 [J]. *石油化工*, 2016, 45(9): 1050–1054.
- [21] 李惠云, 华伟明, 王绍梅, 等. 介孔分子筛的表面硅烷化与疏水性 [J]. *应用化学*, 2006, 23(10): 1124–1128. ■

(上接第 233 页)

- [7] Marzieh G, Somboon C, Zhou K, *et al.* One-step synthesis of stereopure L,L-lactide from L-lactic acid [J]. *Catalysis Communications*, 2018, 114: 33–36.
- [8] Wang L, Wang Y, Liu S, *et al.* Efficient synthesis of dimethyl carbonate via transesterification of ethylene carbonate with methanol over binary zinc-yttrium oxides [J]. *Catalysis Communications*, 2011, 9(4): 45–49.
- [9] 易华燕, 尚书勇, 梅丽, 等. 碳酸二甲酯生产工艺综述 [J]. *广东化工*, 2010, 37(9): 63–65.
- [10] Jagtap S R, Bhor M D, Bhanage B M. Synthesis of dimethyl carbonate via transesterification of ethylene carbonate with methanol using poly-4-vinyl pyridine as a novel base catalyst [J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9(9): 1928–1931.
- [11] 潘鹤林, 于水. 酯交换法合成碳酸二甲酯研究 [J]. *化学工业与工程*, 1998, 15(2): 17–21.
- [12] 王福君, 郭世卓. 碳酸二甲酯的生产和应用 [J]. *石油化工技术经济*, 2003, 19(2): 40–44.
- [13] 常雁红, 杨彩虹, 李文彬, 等. 非均相酯交换法合成碳酸二甲酯的研究 [J]. *燃料化学学报*, 2001, 29(6): 566–569.
- [14] 汪艳飞, 黄宝华, 方岩雄, 等. 醇酸酯化反应催化剂研究进展 [J]. *广东化工*, 2007, 34(7): 62–66.
- [15] 张立庆, 朱仙良, 朱鸣航. 碳酸二甲酯—甲醇二元体系汽液平衡数据的推算与关联 [J]. *计算机与应用化学*, 2001, (3): 285–286.
- [16] 焦子华, 周传光, 赵文. 稳态反应精馏过程的数学模型及算法研究进展 [J]. *化学工业与工程*, 2004, 21(4): 308–312.
- [17] 孙兰义. 化工流程模拟实训 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [18] 魏静, 解新安, 丁年平, 等. UNIFAC 基团贡献法研究及应用进展 [J]. *当代化工*, 2008, 37(6): 659–665. ■

(上接第 238 页)

- [13] Ahad Hanifpour, Naeimeh Bahri Laleh, Ali Mohebbi, *et al.* Oligomerization of higher α olefins to poly(α olefins) [J]. *Iranian Polymer Journal*, 2022, 31: 107–126.
- [14] 马跃峰, 许健, 蒋海珍, 等. 茂金属催化体系下煤制 α -烯烃制备低黏度 PAO 基础油的工艺研究 [J]. *石油炼制与化工*, 2016, 6(6): 32–36.
- [15] 王秀绘. 聚 α -烯烃润滑油基础油现状分析 [J]. *精细石油化工进展*, 2019, 20(5): 26–29.
- [16] 金树余, 丁洪生, 张冬梅, 等. α -烯烃齐聚制 PAO 催化剂的研究进展 [J]. *应用化工*, 2011, 40(11): 2012–2014.
- [17] 孙进贺, 贾永忠. 类离子液体及其应用 [J]. *中国科学: 化学*, 2016, 46(12): 1317–1329.
- [18] Hu P C, Wang Y D, Meng X H, *et al.* Isobutane alkylation with 2-butene catalyzed by amide-AlCl₃-based ionic liquid analogues [J]. *Fuel*, 2017, 189: 203–209.
- [19] Prabhu S R, Dutt G B. How does the alkyl chain length of an ionic liquid influence solute rotation in the presence of an electrolyte? [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2016, 120(51): 13118–13124.
- [20] 韩金玉, 黄鑫, 王华, 等. 绿色溶剂离子液体的性质和应用研究进展 [J]. *化学工业与工程*, 2005, 22(1): 5–8. ■