

# 复合萃取精馏分离碳酸二甲酯-甲醇 共沸物的研究

郭春早<sup>1\*</sup>, 陈 聪<sup>2</sup>

(1. 中国五环工程有限公司, 湖北 武汉 430223;  
2. 武汉桓创工程技术服务有限公司, 湖北 武汉 430223)

**摘要:**利用 Aspen Plus 对碳酸二甲酯-甲醇共沸体系进行了变压精馏、萃取精馏和复合萃取精馏模拟计算。考察了不同萃取剂用量对萃取塔塔顶物料组成的影响,发现可通过调整萃取剂用量改变塔顶组成,即达到变压精馏系统中不同压力下的高压塔效果。通过增加常压塔和萃取剂回收塔完成复合萃取流程的模拟计算,并对各复合萃取精馏流程各物流参数进行了对比。对复合萃取精馏、变压精馏、萃取精馏的能耗进行了对比,并分析了差别原因,为精馏分离碳酸二甲酯-甲醇共沸物的工业化提供了理论指导。

**关键词:**碳酸二甲酯; 萃取精馏; 变压精馏; 甲醇; 能耗

中图分类号: TQ028

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)S1-0311-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S1.052

## Study on the separation of dimethyl carbonate-methanol azeotrope by composite extractive distillation

GUO Chun-zao<sup>1\*</sup>, CHEN Cong<sup>2</sup>

(1. China Wuhuan Engineering Corporation Ltd., Wuhan 430223, China;

2. Wuhan Huanchuang Engineering Technical Services Co., Ltd., Wuhan 430223, China)

**Abstract:** Using Aspen Plus, simulation calculations were conducted for the pressure swing distillation, extractive distillation and composite extractive distillation of the dimethyl carbonate-methanol azeotropic system. The study investigated the impact of different extractant dosages on the composition of the overhead stream in the extraction column. It was found that the overhead composition could be altered by adjusting the extractant dosage, achieving the effect of a high-pressure column under different pressures in pressure swing distillation. The simulation calculation for the composite extraction process was completed by adding an atmospheric column and an extractant recovery column, and comparison of stream parameters was made between various composite extractive distillation processes. The energy consumption of composite extractive distillation, pressure swing distillation, and extractive distillation was compared, and the reasons for the differences were analyzed, providing theoretical guidance for the industrialization of distillation separation of dimethyl carbonate-methanol azeotropes.

**Key words:** dimethyl carbonate; extractive distillation; pressure swing distillation; methanol; energy consumption

碳酸二甲酯(DMC)是一种绿色有机化学品,具有广泛应用<sup>[1-4]</sup>。目前 DMC 合成常用方法有酯交换法<sup>[5-7]</sup>和甲醇羰基化法<sup>[8]</sup>,但该工艺中存在 DMC 和甲醇共沸混合物,导致 DMC 分离难度大、能耗高的问题。目前 DMC 和甲醇的分离方法主要有变压精馏和萃取精馏<sup>[5-6]</sup>等,其中变压精馏利用共沸物在不同压力下共沸组成不同的原理,采用 2 个不同压力的精馏塔实现共沸物分离<sup>[9-10]</sup>。萃取精馏利用高沸点萃取剂增加共沸物相对挥发度,达到分离效果<sup>[11]</sup>。

针对萃取剂可改变共沸物相对挥发度的特性,可通过改变萃取剂用量分离得到不同 DMC 和甲醇比例的混合物,进而代替变压精馏系统中的高压塔。

为了考察该替代方案的可行性,本文中通过 Aspen Plus 模拟计算了不同萃取剂用量下 DMC-甲醇系统的分离效果,旨在为精馏分离 DMC-甲醇共沸物的工业化提供理论指导与模型支持。

### 1 变压精馏模拟

变压精馏是一种常规分离 DMC 和甲醇混合物的方法,利用不同压力下 DMC 和甲醇的共沸组成不同,从而完成 2 种物质的分离。变压精馏流程设有常压塔和高压塔,原料首先进入高压塔,塔底得到产物 DMC,塔顶得到 DMC-甲醇共沸物(高甲醇/DMC 比)进入常压塔,常压塔塔釜得到甲醇产品,塔顶得到 DMC-甲醇共沸物(低甲醇/DMC 比)返

收稿日期: 2025-12-16; 修回日期: 2026-03-09

作者简介: 郭春早(1988-),男,硕士,高级工程师,研究方向为有机化工工程项目设计,通讯联系人, guochunzao@cnecc.cn。

回高压塔。

### 1.1 变压精馏物性方法选择

经过多种热力学模型对比,多篇报道<sup>[12-14]</sup>认为 WILSON 方程是 DMC-甲醇体系最理想的物性方法。根据杨德明等<sup>[15]</sup>对 DMC-甲醇体系的修正,得到 WILSON 方程的二元交互参数如表 1,本文中变压精馏按此进行模拟计算。

表 1 WILSON 模型参数

<i>i</i>	<i>j</i>	$A_{ij}$	$A_{ji}$	$B_{ij}$	$B_{ji}$
甲醇	DMC	0.012	-0.011	-155.8	-336.9

### 1.2 变压精馏模拟计算

以高压塔塔压 0.8 MPa 为例,利用变压精馏对 DMC-甲醇体系进行模拟计算,并设定进料量为 10 000 kg/h,其中甲醇占比(质量分数,下同)为 70%,DMC 占比为 30%。利用 Aspen Plus 物性分析可知在常压下两者的共沸组成为甲醇 69.64%,DMC 30.36%;在 0.8 MPa 下两者的共沸组成为甲醇 86.38%,DMC 13.62%,可通过变压精馏完成甲醇和 DMC 的分离。通过调整回流比、采出量等参数,利用 Aspen Plus 模拟计算结果见图 1。

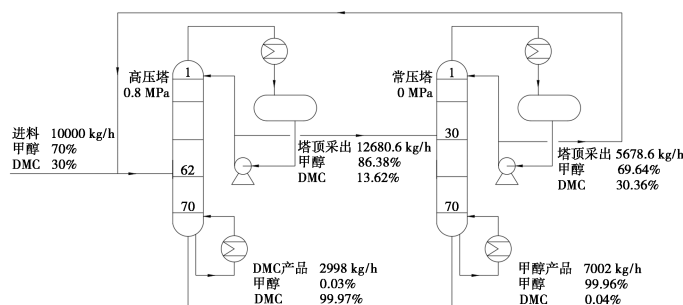


图 1 变压精馏流程模拟结果

由以上模拟计算可知,通过设定合适的回流比、采出量,利用变压精馏可完成 DMC 和甲醇共沸物的分离。当高压塔采用不同的压力时,可得到不同高压塔塔顶组成<sup>[16]</sup>,都可完成变压精馏,并完成 DMC 和甲醇的分离。

## 2 常规萃取精馏模拟

根据相关<sup>[17]</sup>研究,可采用萃取剂改变 DMC 与甲醇相对挥发度,打破其共沸组成,利用 2 台常压塔分离得到碳酸二甲酯和甲醇,分离流程见图 2。原料和萃取剂分别进入萃取塔,塔顶得到甲醇产品,塔釜为碳酸二甲酯与萃取剂的混合物,该混合物进入

萃取剂回收塔,在塔顶得到 DMC 产品,塔釜采出萃取剂并返回萃取塔。

### 2.1 萃取精馏物性方法选择

本文中以苯胺为萃取剂分离 DMC-甲醇混合物,根据文献<sup>[18-19]</sup>报道,UNIQU-RK 模型能够很好地预测该体系,与实验所测的二元气-液平衡数据很好吻合。故本文中采用 UNIQU-RK 模型对 DMC-甲醇萃取精馏进行模拟计算,其二元交互作用参数<sup>[20]</sup>如表 2 所示。

### 2.2 萃取精馏模拟计算

同样以 10 000 kg/h DMC-甲醇混合物为进料,保持甲醇 70%、碳酸二甲酯 30% 不变,利用 Aspen Plus

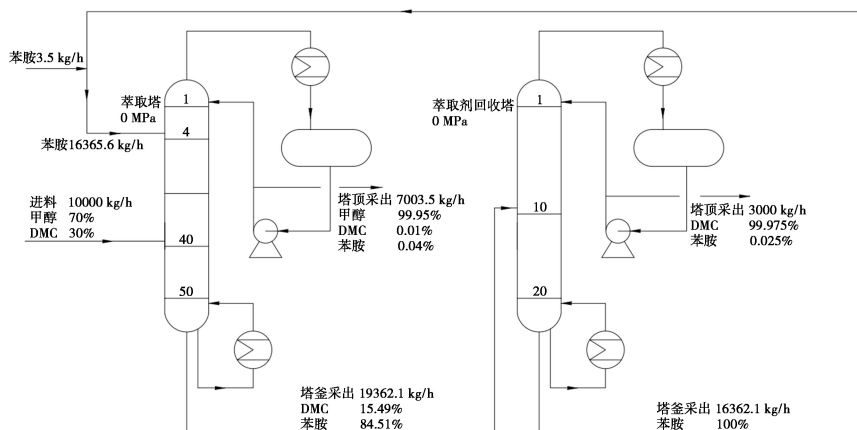


图 2 常规萃取精馏流程模拟结果

表 2 UNI-Q-RK 模型参数

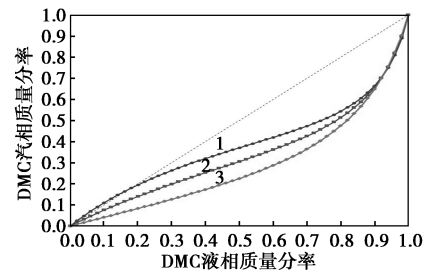
<i>i</i>	<i>j</i>	$A_{ij}$	$A_{ji}$	$B_{ij}$	$B_{ji}$
甲醇	DMC	0	0	-8.065	-263.580
苯胺	甲醇	0	0	-288.282	85.941
苯胺	DMC	0	0	-32.733	101.440

模拟计算,在回流比为 0.4、萃取塔苯胺为 16 365.6 kg/h 时,可将 DMC 和甲醇分离,计算结果见图 2。

### 3 复合萃取精馏模拟计算

#### 3.1 不同萃取液量对精馏的影响

采用 Aspen Plus 的 Property Analysis 模块,考察了不同夹带分率的苯胺对共沸物气液平衡的影响,对应的等压气液平衡相图见图 3。由图 3 可知,调整苯胺的含量可改变 DMC 和甲醇的相对挥发度,因此在不改变萃取精馏塔设计参数情况下,可以调整萃取剂的进液量改变萃取塔的分选效果,即可改变萃取塔塔顶 DMC 和甲醇的比例,达到变压精馏系统中不同压力下的高压塔效果。



1—苯胺夹带量 20%;2—苯胺夹带量 50%;3—苯胺夹带量 80%

图 3 DMC/甲醇等压气液平衡相图

#### 3.2 复合萃取精馏模拟计算

利用 Aspen Plus 模拟计算,维持 DMC-甲醇进液量和组成不变,且进料位置、回流比等维持与 2.2 节中萃取塔一致,调整进入萃取塔的苯胺流量以达到萃取塔塔顶组成为甲醇 86.38%,即对应 0.8 MPa 下高压塔的分选效果。同时增加常压塔,用于分离得到甲醇产品,分离流程见图 4。经计算在萃取塔苯胺进料流量为 7 895.5 kg/h 时可达到对应结果,计算结果见图 4。

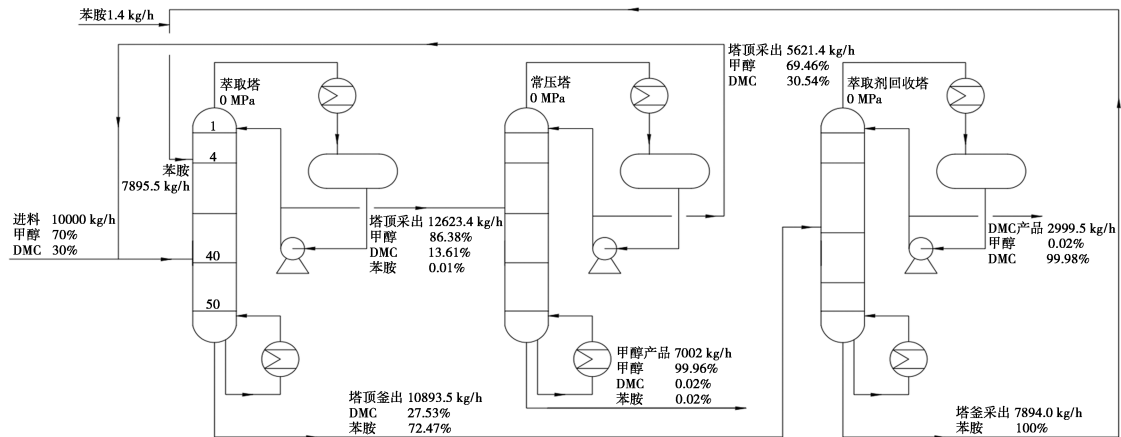


图 4 复合萃取精馏流程模拟结果

通过以上模拟计算可知,调整萃取塔萃取剂的用量可以控制萃取塔顶组成,即可达到变压精馏流程中高压塔塔压为 0.8 MPa 时的效果,增加常压塔后可得到复合萃取分离流程。

在维持进料位置、理论塔板数、回流比不变情况下,调整萃取剂用量改变萃取塔顶甲醇/DMC 比例,

可得到不同的复合萃取分离流程,即可达到不同压力高压塔的变压精馏效果。利用 Aspen Plus 模拟,通过调整萃取塔萃取剂流量计算了不同萃取塔塔顶组成的复合萃取分离流程,并通过 Aspen Plus 物性分析查得该塔顶组成对应的变压精馏中高压塔压力,相关参数见表 3。

表 3 不同复合萃取流程下各物流流量

流程	萃取塔顶甲醇质量分数/%	萃取剂进料量/( $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ )	萃取塔顶采出量/( $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ )	常压塔顶循环量/( $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ )	萃取剂循环量/( $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ )	对应高压塔压力/MPa
复合萃取 1	75.00	6148.58	38553.9	31551.80	6147.53	0.145
复合萃取 2	80.00	6534.12	20255.3	13253.30	6534.00	0.370
复合萃取 3	86.38	7895.50	12623.4	5621.40	7894.00	0.800
复合萃取 4	90.00	8755.37	10398.7	3396.65	8754.32	1.160
复合萃取 5	95.00	10172.50	8362.9	1360.90	10171.50	1.964

### 3.3 萃取塔回流比对萃取效果的影响

由上述讨论可知萃取剂的浓度可影响 DMC-甲醇的相对挥发度,进而影响两者的分离效果。但萃取剂的浓度除与萃取剂的加入量有关,也与萃取塔的回流比有关,因此通过灵敏度分析对复合萃取流程 3 中不同回流比下达到预定分离效果所需萃取剂的量进行分析,得到回流比与萃取剂流量关系如图 5。

由图 5 可知,在回流比为 0.8 时需要的萃取剂最少。在回流比小于 0.8 时,因回流量较小,为到达分离效果需要更大的 DMC-甲醇的相对挥发度,因此回流比越小需要越多的萃取剂。当回流比大于 0.8 时,因回流量较大,会稀释萃取剂的浓度,需要更多的萃取剂来维持 DMC-甲醇较大的相对挥发度,即回流比越大需要越多的萃取剂。

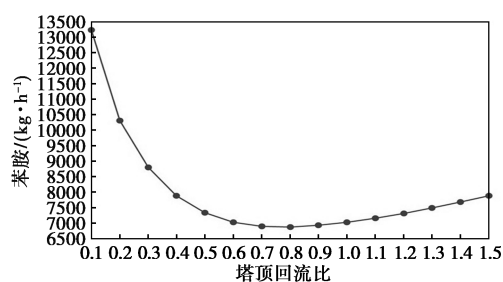


图 5 不同回流比下萃取剂需求量

因此在调整萃取剂流量的同时,应注意塔顶回流量对萃取剂的稀释影响。

### 4 不同复合萃取精馏流程能耗对比

变压精馏中因高压塔回流比较大,能耗较高,当采用萃取塔代替高压塔时可明显降低全流程能耗,不同萃取剂用量时全流程的能耗对比见表 4。

表 4 不同复合萃取流程下能耗对比

流程	萃取塔顶 甲醇质量 分数/%	萃取塔 热负荷/ MW	常压塔 热负荷/ MW	萃取剂回 收塔热负荷/ MW	流程总 热负荷/ MW	萃取塔 冷负荷/ MW	常压塔 冷负荷/ MW	萃取剂回 收塔冷负荷/ MW	流程总 冷负荷/ MW
复合萃取 1	75.00	14.3	53.7	2.4	70.4	13.7	53.7	2.2	69.6
复合萃取 2	80.00	8.2	22.5	2.4	33.1	7.5	22.6	2.2	32.3
复合萃取 3	86.38	5.6	9.6	2.4	17.6	4.9	9.6	2.2	16.7
复合萃取 4	90.00	4.9	7.4	2.4	14.7	4.2	7.4	2.2	13.8
复合萃取 5	95.00	4.4	6.9	2.4	13.7	3.5	6.9	2.2	12.6
萃取精馏	1.00	4.4		2.4	6.8	3.0		2.2	5.2
变压精馏	86.38 <sup>①</sup>	27.1 <sup>①</sup>	8.8		35.9	25.9 <sup>①</sup>	9.7		35.6

注:①高压塔参数。

由表 4 可知随着萃取剂使用量增加,萃取塔和常压塔的能耗不断降低。当萃取剂量使得萃取塔塔顶组成为 100% 甲醇时(即常规萃取精馏),能耗最小。这是因为在萃取塔中,萃取剂浓度越高,DMC 和甲醇的相对挥发度越高,分离越容易。另外萃取剂浓度越高,萃取塔顶甲醇浓度越高,使得进入常压塔的物流越少,常压塔能耗也随之降低,总能耗也会降低。

相较于变压精馏流程,在相同塔顶甲醇浓度时(如复合萃取流程 3 和变压精馏流程对比),复合萃取流程能耗更低。这是因为萃取塔改变了 DMC 和甲醇的相对挥发度,需要较小的回流比即可得到目标塔顶甲醇浓度,而变压精馏就需要更大的回流比。但相较于萃取流程 1,变压精馏流程能耗更小,这是因为萃取流程 1 中塔顶甲醇浓度过小,导致循环流

股流量过大,使得常压塔能耗过高。

### 5 结论

在萃取精馏分离 DMC-甲醇共沸物流程中,不改变塔板数量、回流比、进料位置等参数时,仅通过调整萃取剂用量可有效改变萃取塔塔顶产品组成,达到不同压力高压塔的变压精馏效果,再增加常压塔可以完成碳酸二甲酯的分离。模拟计算时应注意回流比对萃取效果的影响,过大的回流比会稀释萃取剂浓度,导致萃取效果降低。

通过调整萃取剂用量,核算各复合萃取精馏流程的能耗,发现萃取塔回流比不变时,随着萃取剂用量逐渐增加流程能耗逐渐降低,当萃取塔塔顶甲醇质量分数为 100% 时(即萃取流程)能耗最低。在塔顶甲醇浓度相同时,变压精馏流程能耗要高于复合

萃取流程。

由以上结果可以看出复合萃取精馏分离 DMC-甲醇共沸物在技术上是可行的,相对于变压精馏能耗上也有一定优势,为化工实际生产过程提供了指导意义。

### 参考文献

- [1] 李波,宋淑群,汪志国.碳酸二甲酯发展现状及前景[J].精细石油化工进展,2011,12(6):38-41.
- [2] 薛建荣,钟宏,符剑刚.碳酸二甲酯的用途及合成研究进展[J].化工技术与开发,2006,35(3):8-13.
- [3] 方进云,肖文德.绿色工艺的原料-碳酸二甲酯[J].化学通报,2000,63(9):19-25.
- [4] Tan H Z, Wang Z Q, Xu Z N, *et al.* Review on the synthesis of dimethyl carbonate[J]. Catalysis Today, 2018, 316: 2-12.
- [5] 马长金,李腾,安维中,等.碳酸丙烯酯为萃取剂萃取精馏分离碳酸二甲酯-甲醇流程模拟与经济性评价[J].化工进展,2024,43(12):6608-6614.
- [6] 刘玲娜,方涛,焦玉荣,等.酯交换法合成碳酸二甲酯工艺模拟与分析[J].能源化工,2015,36(2):73-77.
- [7] 金彪.萃取精馏分离甲醇-碳酸二甲酯共沸物的研究[J].精细石油化工进展,2015,16(4):39-43.
- [8] 仇鹏,王保伟.羰基合成碳酸二甲酯的研究进展[J].化工进展,2010,29(6):1027-1033.
- [9] 蔡洪雨,吴慧雄,樊松林.变压精馏-热泵分离碳酸二甲酯/甲醇共沸物的工艺模拟[J].北京化工大学学报,2025,52(3):34-44.
- [10] 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.
- [11] 李骏,何文军,漆志文,等.离子液体萃取精馏技术在甲醇-碳酸二甲酯分离中的应用[J].化工进展,2016,35(12):4082-4087.
- [12] 李建伟,雷姣姣,白峰,等.变压精馏分离碳酸二甲酯-甲醇共沸物的稳态模拟[J].石油与天然气化工,2017,46(6):51-61.
- [13] 姚林祥,刘振锋,宋怀俊,等.变压精馏分离碳酸二甲酯与甲醇工艺流程的模拟[J].河南化工,2013,30(7):32-36.
- [14] 李光兴,熊国玺.碳酸二甲酯-甲醇二元共沸物的分离方法[J].化学与生物工程,2000,21(5):4-6.
- [15] 杨德明,王杨,廖巧,等.基于双塔精馏的甲醇-碳酸二甲酯分离工艺[J].化工进展,2012,31(5):1165-1172.
- [16] 贾彦雷.碳酸二甲酯与甲醇分离的模拟研究[J].青岛科技大学学报,2011,32(1):5-11.
- [17] 吴雪峰,刘庆明,赵大勇,等.甲醇-碳酸二甲酯萃取精馏分析研究[J].吉林化工学院学报,2016,33(3):7-10.
- [18] Hsu K Y, Hsiao Y C, Chien I. Design and control of dimethyl carbonate-methanol separation via extractive distillation in the dimethyl carbonate reactive-distillation process[J]. Ind Eng Chem Res, 2009, 49(2):735-749.
- [19] Rodriguez A, Canosa J, Dominguez A, *et al.* Vapour-liquid equilibria of dimethyl carbonate with linear alcohols and estimation of interaction parameters for the UNIFAC and ASOG method[J]. Fluid Phase Equilib, 2002, 201(1):187-201.
- [20] 彭家瑶,张青瑞,郭通,等.隔壁塔萃取精馏分离碳酸二甲酯-甲醇的优化与控制[J].石油学报,2017,33(5):901-909. ■
- [7] 杨绍香,李懿琨,马明满,等.矿渣湿法烟气脱硫研究进展[J].现代化工,2025,45(9):49-53.
- [8] 刘雨秋,代林莉,张永奎,等.镧离子辅助混凝沉淀去除水体中氟离子的研究[J].应用化工,2024,53(1):1-5.
- [9] 周康根,刘行,汪爱河,等.Mg-Al-Zr金属复合氧化物除氟影响因素[J].现代化工,2017,37(8):77-82.
- [10] 鲁俊雀,吕志斌,刘勇奇,等.用硫酸铝去除高氟硫酸盐溶液中的氟[J].湿法冶金,2023,42(2):195-198.
- [11] 张雨茜,次曲,李军霄,等.含氟废水中氟化钙颗粒结晶行为及其可浮性研究[J].金属矿山,2024,(4):121-126.
- [12] 章丽萍,姚瑞涵,赵晓曦,等.响应曲面法优化高效除氟药剂的研制及除氟机理[J].洁净煤技术,2024,30(1):217-227.
- [13] 武春锦,吕武华,梅毅,等.湿法烟气脱硫技术及运行经济性分析[J].化工进展,2015,34(12):4368-4374.
- [14] 韩亚因.化学沉淀法在烟气脱硫废水处理中的应用[J].化肥设计,2025,63(5):73-75.
- [15] 孟涛,荆黎,王健,等.燃煤电厂脱硫废水零排放技术现状与发展趋势[J].电力系统装备,2021,(9):184-185.
- [16] 李正超,张燕玲,詹道平,等.湿法脱硫废水多污染物深度净化及作用机制[J].中国环境学报,2025,45(6):3073-3083.
- [17] 武广龙.脱硫废水絮凝处理工艺影响因素研究[J].煤炭加工与综合利用,2025,(7):114-118.
- [18] 刘霄,杨艺琳,王鹏,等.不同功能性除氟吸附材料在饮用水及含氟废水中的研究进展[J].环境化学,2024,43(10):3247-3260. ■

(上接第310页)

(4)系统处理后的废水(含氟废水、脱硫废水)、废气均可达标,含氟废水处理系统运行综合成本为3.83元/m<sup>3</sup>,脱硫净化系统运行综合成本为0.0051元/m<sup>3</sup>,脱硫废水系统运行综合成本为2.55元/m<sup>3</sup>;与传统处理方式相比,每年可以为企业节约费用806.04万元。

### 参考文献

- [1] 蔚东升,张梅玲,陈慧婷,等.铝酸钙去除水中氟离子的条件研究[J].环境科学与技术,2006,29(7):87-88.
- [2] 温元波,张陆军,王宁宁,等.水化氯铝酸钙去除水中氟及其动力学研究[J].应用化学,2021,50(2):311-315.
- [3] 张小东,赵飞燕,王永旺,等.废水除氟技术研究现状[J].无机盐工业,2019,51(12):6-9.
- [4] 卢建航,刘维屏,郑巍.铝盐混凝去除氟离子的作用机理探讨[J].环境科学学报,2000,20(6):709-713.
- [5] 余琴芳,镇祥华,邹磊,等.含氟工业废水深度处理工艺方案[J].净水技术,2020,39(5):140-146.
- [6] 齐亚兵,唐承卓,贾宏磊.工业烟气湿法脱硫技术的发展现状及研究新进展[J].材料导报,2022,(S1):88-96.