

填料塔中酯交换合成碳酸二甲酯工艺研究

肖 杨,周继亮,陈胜慧,张爱清

(中南民族大学催化材料科学湖北省暨国家民委-教育部共建重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘要:以甲醇和碳酸丙烯酯为原料,研究了在填料塔中通过酯交换反应合成碳酸二甲酯的工艺,考察了原料配比、催化剂种类和用量、回流比等因素对碳酸二甲酯产率的影响。结果表明,较好的反应条件为甲醇和碳酸丙烯酯摩尔比为5:1,加入催化剂 NaOH 的量为原料总质量的2%,在70℃时反应1 h,回流比为5,DMC产率可达43.6%;产物分离阶段,以正己烷为共沸剂,共沸精馏分离了甲醇和碳酸二甲酯共沸物,当正己烷用量为甲醇体积的350%、回流比为5时,DMC分离纯度高达95.78%。

关键词:酯交换法;甲醇;碳酸二甲酯

中图分类号:TQ031.2

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)09-0075-05

Synthesis of DMC by transesterification in packed tower

XIAO Yang, ZHOU Ji-liang, CHEN Sheng-hui, ZHANG Ai-qing

(Key Laboratory of Catalysis and Material Science of the State Ethnic Affairs Commission & Ministry of Education, Hubei Province, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China)

Abstract: The synthesis of dimethyl carbonate by transesterification of methanol and propylene carbonate was studied in the packed tower. The influences of raw material proportion, catalyst types and amounts, and reflux ratio on the yield of DMC were investigated. The optimal conditions are shown as follows: 5:1 molar ratio of methanol and propylene carbonate, NaOH as the catalyst and 2% of the total mass of the raw material, 1h of reaction time at 70℃, 5 of reflux ratio. The yield of DMC can reach 43.6%. The azeotrope mixture of methanol and dimethyl carbonate is separated by azeotropic distillation with hexane as the entrainer. The results show that when hexane is 350% of the amount of methanol (v) and reflux ratio is 5, the purity of DMC can reach up to 95.78%.

Key words: transesterification; methanol; dimethyl carbonate

碳酸二甲酯(dimethyl carbonate, DMC),是一种十分有用的有机合成中间体^[1],常温下是一种无色透明、略有气味、微甜的液体,分子质量为90.08,相对密度1.070,折射率1.3697,熔点4℃,沸点90.1℃,难溶于水,但可以与醇、醚、酮等几乎所有的有机溶剂混溶。DMC的分子结构独特(CH₃O—CO—OCH₃),由于其分子中含有CH₃—、CH₃O—、CH₃O—CO—、—CO—等多种官能团,因而具有良好的反应活性和非常广泛的用途^[2]。从DMC出发可合成聚碳酸酯、异氰酸酯、氨基甲酸酯、丙二酸酯、丙二尿烷等许多化工产品。DMC已被称为21世纪的绿色基础化工原料和有机合成的“新基块”^[3]。

硫酸二甲酯是目前使用很广的甲基化剂,但它毒性极大,又是致癌物质;光气是一种使用广泛的羰基化剂,但它是剧毒物质。因而用低毒或无毒物质取代它们已是迫切需要解决的问题。DMC是一种很好的甲基化剂和羰基化剂^[4],无毒,无污染,是一种新的环保调和型化学品^[5]。同时,它还是一种新型的燃油添加剂和绿色溶剂。DMC具有高氧含量、

优良的提高辛烷值作用、无相分离、低毒和快速生物降解性等性质,使汽油达到同等氧含量时使用的DMC的量是甲基叔丁基醚(MTBE)用量的1/5,从而降低了汽车尾气中碳氢化合物、一氧化碳和甲醛的排放总量^[6],因此DMC将成为替代MTBE的最有潜力的汽油添加剂之一;DMC具有优良的溶解性能,其熔、沸点范围窄,表面张力大,黏度低,介质界电常数小,同时具有较高的蒸发温度和较快的蒸发速度,因此可以作为低毒溶剂用于涂料工业和医药行业^[7]。DMC不仅毒性小,还具有闪点高、蒸汽压低和空气中爆炸下限高等特点,因此是集清洁性和安全性于一身的绿色溶剂。

在当今的几大合成方法中,酯交换法具有收率高、腐蚀性小、工艺流程简单、反应条件温和、过程无毒等特点,且反应产物为碳酸二甲酯和丙二醇,丙二醇也是一种很重要的化工产品,此法生产附加值可观。因此,如何优化工艺条件,提高DMC的产率,已成为各大生产商日益关注的问题。本文从催化剂的选择、用量、原料配比、回流比等方面对工艺条件进行了优化,对于实际生产有着重要指导意义。

收稿日期:2011-04-29

基金项目:中南民族大学自然科学基金资助项目(ZYQ200901)

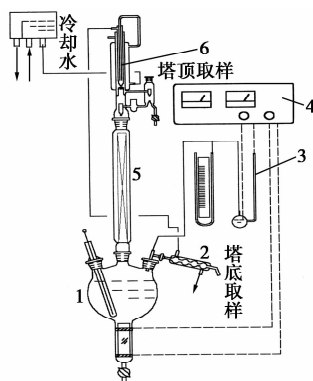
作者简介:肖杨(1974-),男,博士,副教授,研究方向为化学反应工程,xiaoyangcy@126.com。

1 实验

1.1 试剂与仪器

甲醇(上海振兴化工一厂,AR);碳酸丙烯酯(上海试剂一厂,AR);碳酸二甲酯(国药集团化学试剂有限公司,AR);正己烷(天津市科密欧化学试剂有限公司,AR);无水碳酸钠(天津市福晨化学试剂厂,AR);碳酸氢钠(天津市科密欧化学试剂有限公司,AR);无水氯化钙(国药集团化学试剂有限公司,AR);无水碳酸钾(国药集团化学试剂有限公司,AR);氢氧化钠(武汉市亚泰化工试剂有限公司,AR);NEXUS-6700 智能型傅里叶红外光谱仪(美国 Nicolet 公司);Agilent 5973N 气相色谱质谱联用仪;FA2004N 型电子天平;DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器。

1.2 装置流程



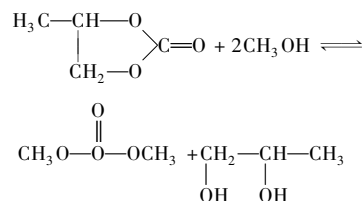
1—蒸馏釜;2—冷凝器;3—单管压力计;4—控压仪;
5—精馏柱;6—分馏头

图 1 实验装置流程

将一定比例的甲醇和 DMC 加入 500 mL 三颈烧瓶中,加入碱催化剂,在各种不同的反应条件下搅拌回流。填料塔填料为玻璃圈,冷凝器为直形冷凝管,温度计量程为 150℃,整个实验装置如图 1 所示。

1.3 原理

碳酸丙烯酯与甲醇的酯交换反应是亲核取代反应,催化剂的碱性位首先夺取甲醇中的质子形成甲氧基,甲氧基作为亲核试剂进攻碳酸丙烯酯,经亲核取代反应合成 DMC,通过加入适当的催化剂,反应生成的 DMC 由塔顶蒸出,使得反应不断向右移动。由于甲醇和缩甲醛、甲醇和 DMC 以及 DMC 和水均会发生共沸,所以使用常规的精馏方法很难得到合格的 DMC 产品。通常对共沸物的分离多采用萃取精馏或共沸精馏^[8]。本实验考虑以正己烷为共沸剂进行分离,正己烷和甲醇由塔顶蒸出,可用分液漏斗进行分离,塔釜为目的产物 DMC。



在合成 DMC 的反应体系中,甲醇和甲氧基负离子 CH_3O^- 共存。但由于 CH_3O^- 比甲醇羟基氧的亲核性强,所以首先进攻碳酸丙烯酯羰基碳原子的亲核基团不是甲醇,而是 CH_3O^- 。 CH_3O^- 对碳酸丙烯酯的羰基碳原子的亲核进攻,使得羰基碳原子和甲氧基负离子间生成新的碳氧键(加成);然后是羰基碳原子上原来的碳氧键的共价电子向丙烯基氧原子转移,碳氧键断裂(消去),生成碳酸甲基(氧

(上接第 74 页)

参考文献

- [1] Hallenbeck P C, Ghosh D. Advances in fermentative biohydrogen production; the way forward? [J]. Trends in Biotechnology, 2009, 27(5): 287-297.
- [2] Momirlan M, Veziroglu T N. Current status of hydrogen energy [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2002, 6(1/2): 141-179.
- [3] Younesi H, Najafpour G, Ismail K S K, et al. Biohydrogen production in a continuous stirred tank bioreactor from synthesis gas by anaerobic photosynthetic bacterium; Rhodospirillum rubrum [J]. Biore-source Technol, 2008, 99(7): 2612-2619.
- [4] Chang F Y, Lin C Y. Biohydrogen production using an up-flow anaerobic sludge blanket reactor [J]. Int J Hydrogen Energy, 2004, 29(1): 33-39.
- [5] Zhang Z P, Show K Y, Tay J H, et al. Biohydrogen production in a granular activated carbon anaerobic fluidized bed reactor [J]. Int J Hydrogen Energy, 2007, 32(2): 185-191.
- [6] Henstra A M, Sipma J, Rinzema A, et al. Microbiology of synthesis gas fermentation for biofuel production [J]. Current Opinion in Biotechnology, 2007, 18(3): 200-206.
- [7] Ha S W, Malgorzata K, Mirjam K, et al. Interaction of Potassium Cyanide with the [Ni-4Fe-5S] Active Site Cluster of CO Dehydrogenase from Carboxythermus hydrogeniformans [J]. J Biol Chem, 2007, 282(14): 10639-10646.
- [8] Heijnen J J. Bioenergetics of Microbial Growth Encyclopedia of Bioprocess Technology: Fermentation [M]. New York: Biocatalysis and Bioseparation, 1999.
- [9] Kapic A, Jones S T, Heindel T J. Carbon Monoxide Mass Transfer in a Syngas Mixture [J]. Ind Eng Chem Res, 2006, 45(26): 9150-9155. ■

负离子丙基)酯。该碳酸酯上的氧负离子的碱性比甲氧基负离子强,因此能够很快地从反应物甲醇分子中夺取羟基氢离子,生成碳酸甲基(羟基丙基)酯和甲氧基负离子。碳酸甲基(羟基丙基)酯是中间产品,需要再进行加成-消去反应才能生成产品DMC和丙二醇。

2 结果与讨论

2.1 产物表征

2.1.1 结构表征

(1) 红外光谱分析

加入甲醇 34 mL,碳酸丙烯酯 90 mL,催化剂 NaOH 2 g,设定水浴温度 70℃,反应约 1 h,收集馏分,采用回流比为 5。收集完毕,将馏分倒入三颈瓶,并加入 102 mL 正己烷,设定水浴温度 90℃,塔内达到气液平衡时,调回流比为 5。收集完毕,倒出釜液,即为目的产物 DMC。产物用溴化钾压片后用 NEXUS-6700 智能型傅里叶红外光谱仪进行红外分析,结果如图 2 所示。

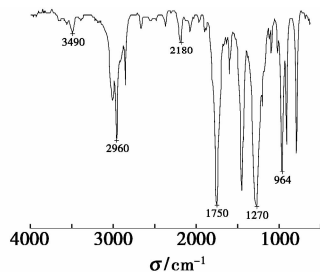


图 2 产物红外光谱图

2 960 cm^{-1} 为饱和 C—H 键伸缩振动。第二峰区无特征吸收带。1 750 cm^{-1} 为 C=O 伸缩振动,1 464 cm^{-1} 为 COO—对称伸缩振动。1 270 cm^{-1} 对应于 C—O—C 的反对称伸缩振动。964 cm^{-1} 可能为 CO 振动偶合带级面外弯曲带。根据谱图,初步分析应该具有 DMC 的结构。

(2) 气质联用仪分析

采用 Agilent 5973N 型气相色谱质谱联用仪进行分析,色谱柱为毛细管柱。氮气为载气,流量 20 mL/min,空气为助燃气,流量 250 mL/min。采用程序升温法,60℃ 保持 1.5 min,然后以 35℃/min 从 60℃ 程序升温至 200℃,并保持 2 min。用氢火焰离子化检测器(FID)检测,检测器温度 220℃,汽化室温度 250℃,进样量 0.2 μL 。测试结果见图 3、图 4。

从图 3 可以看出,该样品存在 2 种不同结构的物质,其质谱图如图 4 所示。在图 4 中,最高质量的

峰即质荷比 m/z 90 的峰为分子离子峰,与相邻质荷比较小的碎片离子峰(m/z 75)质量差合理, m/z 59 峰归属于 CH_3COO , m/z 31 为 OCH_3 , m/z 45 为 COOH ,结合红外谱图,可确定含 $\text{CH}_3\text{OCOOCH}_3$ 。

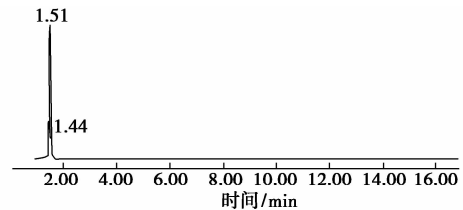


图 3 产物气相色谱图

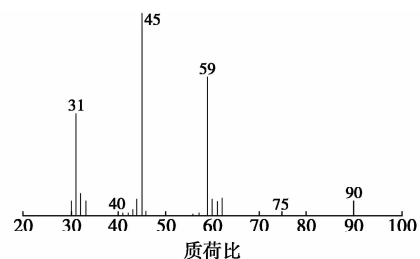


图 4 产物质谱图

2.1.2 质量分数分析

物质的折光率因温度或光线波长的不同而改变,透光物质的温度升高,折光率变小;光线的波长越短,折光率越大。作为液体物质纯度的标准,折光率比沸点更为可靠。利用折光率,可以鉴定未知化合物,也可用于确定液体混合物的组成。图 5 表示了 DMC 质量分数与折光率之间的关系,实验分别用甲醇(AR)和 DMC(AR)配制了一系列标准溶液,在 25℃ 下测定,并做出了标准曲线,其结果有良好的线性关系。

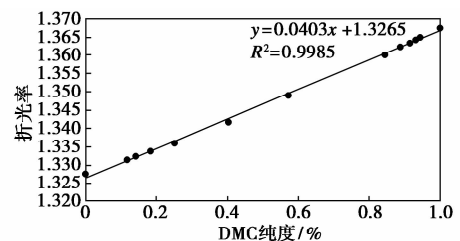


图 5 DMC-甲醇溶液折光率与组成的关系

2.2 反应条件

在由甲醇和碳酸丙烯酯酯交换合成 DMC 过程中,考察了催化剂的选择、催化剂用量、原料配比、回流比等因素对反应转化率的影响。

2.2.1 催化剂的选择

无机碱是酯交换过程常用的一类催化体系,具有价廉易得,催化活性高等特点,工业化用途较为广

阔,此实验选用了 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 K_2CO_3 和 NaOH 4 种催化剂。

实验反应条件:分别加入碳酸丙烯酯 34 mL, 甲醇 90 mL, 催化剂用量为 2 g, 反应用水浴加热, 70°C 条件下反应全回流 1 h, 升温 85°C , 采用回流比为 5, 回流 2 h 后升温 95°C , 至塔顶不再有馏分馏出, 测馏分质量以及折光率。得到的结果见表 1。

表 1 催化剂种类对反应结果的影响

催化剂	馏分质量/g	折光率	DMC 产率/%
NaOH	60.7352	1.3369	43.6
K_2CO_3	57.3462	1.3358	36.7
Na_2CO_3	57.9525	1.3360	38.1
NaHCO_3	54.3170	1.3352	32.5

由表 1 可知, 催化剂的碱性对反应有一定的影响, 一般来说, 催化剂的碱性越强, 其活性也相应上升, 表现为 DMC 产率随之增大。

2.2.2 催化剂的用量对 DMC 产率的影响

分别加入催化剂氢氧化钠为总质量的 0.5%、1%、2%、3%, 讨论其对转化率的影响。

实验反应条件:分别加入碳酸丙烯酯 34 mL, 甲醇 90 mL, 反应用水浴加热, 70°C 条件下反应全回流 1 h, 升温 85°C , 采用回流比为 5, 回流 2 h 后升温 95°C , 至塔顶不再有馏分馏出, 测馏分质量以及折光率。得到的结果如图 6 所示。

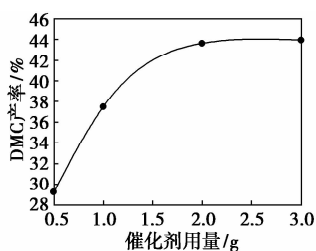


图 6 催化剂用量与产率关系

由图 6 可知, 在催化剂用量较低的情况下, DMC 产率随催化剂用量的增加而增大, 当催化剂用量到达一定程度后, 产率不再有明显的增加。

2.2.3 原料配比对 DMC 产率的影响

加入甲醇和碳酸丙烯酯的摩尔比分别为为 3:1、4:1、5:1、6:1、7:1, 讨论其对转化率的影响。实验反应条件:加入碳酸丙烯酯 34 mL, 催化剂 NaOH 2 g, 反应用水浴加热, 70°C 条件下反应全回流 1 h, 升温 85°C , 采用回流比为 5, 回流 2 h 后升温 95°C , 至塔顶不再有馏分馏出, 测馏分质量以及折光率。得到的结果如图 7。

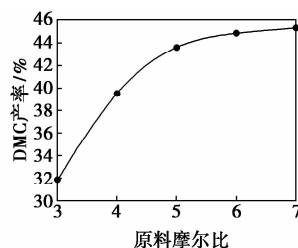


图 7 原料配比与产率关系

由图 7 可知, 随着甲醇/PC 摩尔比的增大, DMC 产率随之增大, 但塔顶馏分中 DMC 质量浓度降低。这是由于反应为平衡反应, 甲醇增加有利于平衡向生成 DMC 和丙二醇方向移动, 使得转化率提高。但是甲醇比例过高使得塔顶馏分中的 DMC 质量浓度降低, 分离难度增大, 生产时应结合二者综合考虑。

2.2.4 回流比对 DMC 产率的影响

考察了回流比分别为 1、3、5、7 时对 DMC 产率的影响。分别加入碳酸丙烯酯 34 mL, 甲醇 90 mL, 催化剂用量为 2 g, 反应用水浴加热, 70°C 条件下反应全回流 1 h, 升温 85°C , 回流 2 h 后升温 95°C , 至塔顶不再有馏分馏出, 测馏分质量以及折光率。得到的结果如图 8。随着回流比的增加, DMC 与甲醇形成最低共沸物被带离液相越多, 使得反应向生成 DMC 的方向移动, DMC 产率增大, 但回流增大同时也会造成能耗的增大, 考虑到塔顶馏出量的要求, 回流比不能太高, 应综合考虑。

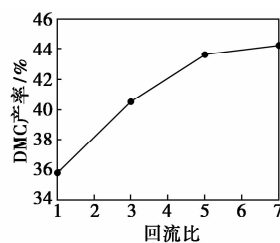


图 8 回流比与产率关系

2.3 产物分离条件研究

本实验采用共沸剂正己烷对共沸物甲醇和 DMC 进行分离。分别探讨了共沸剂用量以及回流比对分离纯度的影响。

2.3.1 共沸剂的用量对 DMC 纯度的影响

正己烷的体积加入量分别为甲醇体积的 2.0、2.5、3.0、3.5、4.0 倍, 考察了其对 DMC 纯度的影响。实验反应条件:分别加入 DMC 30 mL, 甲醇 30 mL, 水浴锅设定 65°C , 全回流 1 h, 调节回流比 5, 收集馏分, 精馏结束取出釜液, 测定折光率。得到的结果如图 9。由图 9 可以看出, 共沸剂用量加大, 分离

纯度也越来越高,当正己烷用量为甲醇体积的3.5倍时,分离纯度可高达95.78%。

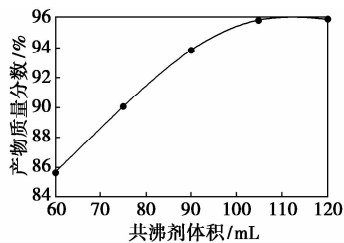


图9 共沸剂用量与产物质量分数关系

2.3.2 回流比对 DMC 纯度的影响

考察了回流比在1、3、5、7时对DMC纯度的影响。实验反应条件:分别加入DMC 30 mL,甲醇30 mL,正己烷105 mL,水浴锅设定65℃,全回流1 h后采用不同回流比,收集馏分,精馏结束取出釜液,测其体积以及折光率。得到的结果如图10。可以看出,随着回流比的增加,甲醇正己烷形成最低共沸物被带离液相越多,但回流增大同时也会造成能耗的增大,考虑到塔顶馏出量的要求,回流比不宜太高。

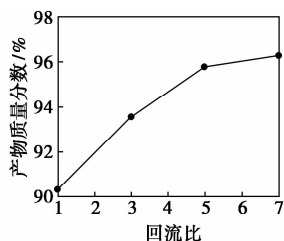


图10 回流比与产物质量分数的关系

3 结论

在填料塔中通过酯交换反应精馏制备DMC,考察了催化剂的选择、用量、原料配比、回流比等影响

因素,确定了DMC与甲醇反应的最佳工艺条件。在甲醇与碳酸丙烯酯摩尔配比为5:1,加入催化剂NaOH为总质量的2%,70℃条件下反应回流1 h后,采用回流比为5,收集67℃馏分,DMC的产率可达43.6%。对塔顶馏出液甲醇和DMC的共沸混合物,采用正己烷作为共沸剂,其用量为甲醇体积的3.5倍,控制回流比为5进行共沸精馏分离,釜液即为较纯的DMC,其质量分数高达95.78%。

参考文献

- [1] Fang Y J, Xiao W D. Experimental and Modeling Studies on a Homogeneous Reactive Distillation System for Dimethyl Carbonate Synthesis by Transesterification[J]. Separation and Purification Technology, 2004, 34(1/3): 255-263.
- [2] 王建军, 朱红军. 碳酸二甲酯国内生产及技术发展概况[J]. 化学工程师, 2003, 95(2): 41-42.
- [3] 杨彩虹, 李文彬, 柳玉琴, 等. 甲醇和碳酸丙烯酯合成碳酸二甲酯的研究[J]. 燃料化学学报, 2002, 30(6): 551-554.
- [4] 刘永新, 田庆来. 碳酸二甲酯的市场需求和生产技术进展[J]. 精细石油化工, 2002, (4): 41-46.
- [5] Bhanage B M, Fujita S I, Yutaka Ikushima, et al. Synthesis of dimethyl carbonate and glycols from carbon dioxide, epoxides, and methanol using heterogeneous basic metal oxide catalysts with high activity and selectivity[J]. Applied Catalysis A: General 2001, 219(1/2): 259-266.
- [6] King S T. Reaction Mechanism of Oxidative Carbonylation of Methanol to Dimethyl Carbonate in Cu-Y Zeolite[J]. J Catal, 1996, 161(2): 530-538.
- [7] 邹长城, 赵新强, 王延吉. 尿素醇解法催化合成碳酸二甲酯连续反应工艺研究[J]. 石油化工, 2004, 33(6): 508-511.
- [8] Wang L Y, Li J D, Lin Y Z, et al. Separation of dimethyl carbonate/methanol mixtures by pervaporation with poly(acrylic acid)/poly(vinyl alcohol) blend membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2007, 305(1/2): 238-246. ■

壳牌指定艾默生为其重大过程自动化技术的全球战略供应商

2011年8月10日,艾默生集团旗下的业务艾默生过程管理与壳牌公司签订了一份为期5年的框架协议,成为壳牌公司在工厂和炼油自动化中使用的现场仪表、开关阀门执行机构和关键技术的全球战略供应商。之前艾默生曾经是壳牌新投资项目的主要自动化承包商,新签订的框架协议进一步巩固了双方的合作关系。

根据新的框架协议,艾默生将为壳牌公司在全球的机构独家提供开关阀门执行机构(包括 Bettis™ 和 EIM 产品线

以及相关的支持)。艾默生还将成为壳牌公司的全球战略供应商,提供测量压力、温度和流量的现场仪表,帮助壳牌公司实现更安全高效的生产和运行。艾默生现场仪表的品牌包括 Rosemount® 和 Micro Motion®。

“我们希望借此机会加强与壳牌公司的合作关系,”艾默生过程管理公司总裁 Steve Sonnenberg 说:“同时也期待我们的主自动化承包方式和范围更为广泛的产品可以使壳牌公司通过一体化的 PlantWeb™ 自动化技术实现更大收益”。