

# 碳酸甲乙酯反应精馏工艺的设计与优化

梁志广, 蔡旺锋, 张旭斌\*, 王富民

(天津大学化工学院, 天津 300072)

**摘要:**研究了反应精馏生产碳酸甲乙酯工艺的设计与优化,选取合适的催化剂,完善了工艺流程,实现了过量反应物与萃取剂的循环利用。选取合适的热力学模型与动力学方程,运用 Aspen Plus 化工模拟软件对工艺过程进行稳态模拟,考察了进料配比、进料位置以及回流比等因素对产品质量分数与再沸器热负荷的影响,优化了操作条件,提高了反应选择性与产品收率。以年总费用为目标函数,对工艺流程进行了经济优化,最终工艺条件下,全年总费用 115 万美元,并实现了主产品碳酸甲乙酯与副产品碳酸二乙酯的联合生产,2 种产品质量分数都达到 99.8%。

**关键词:**碳酸甲乙酯;反应精馏;酯交换;Aspen Plus

**中图分类号:**TQ028.3

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2016)12-0146-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.12.038

## Design and optimization of reactive distillation process for ethyl methyl carbonate

LIANG Zhi-guang, CAI Wang-feng, ZHANG Xu-bin\*, WANG Fu-min

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** A process for ethyl methyl carbonate is presented by using reactive distillation. The process is improved to realize the recycling of excess reactant and extractant, and an effective way for the by-product diethyl carbonate is provided. The process modeling software Aspen Plus is used to simulate the ethyl methyl carbonate system in steady-state with appropriate thermodynamics method and dynamics equation. The effects of feed ratio, feed locations and reflux ratio on product purity and reboiler duty are investigated, and then reaction conversion and selectivity and energy consumption are raised by optimizing the operations. Total annual cost (TAC) is optimized with result of 1150 000 dollars. Under such process conditions, both the purities of ethyl methyl carbonate and diethyl carbonate reach 99.8% respectively.

**Key words:** ethyl methyl carbonate; reactive distillation; transesterification; Aspen Plus

碳酸甲乙酯(ethyl methyl carbonate, MEC)是一种重要的环保型不对称碳酸酯。碳酸甲乙酯黏度小,介电常数大,对锂盐溶解性较强,作为电解液,可有效提高锂电池性能<sup>[1]</sup>。由于其同时拥有甲基和乙基,所以与碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等对称型碳酸酯相比,碳酸甲乙酯拥有更广阔的应用前景<sup>[2]</sup>。随着近年来锂电池研究的飞速发展,碳酸甲乙酯逐渐受到越来越多的关注。目前,工业上主要通过碳酸二甲酯和乙醇进行酯交换反应来生产碳酸甲乙酯。酸性、碱性催化剂,均相、非均相催化剂等都可用于该酯交换反应<sup>[3]</sup>。目前可用于该反应的非均相催化剂都存在稳定性差或者活性较低的问题,同时考虑到催化剂的经济可行性<sup>[4-5]</sup>,Keller等<sup>[6]</sup>选择乙醇钠作为催化剂,研究了该反应的动力学模型。

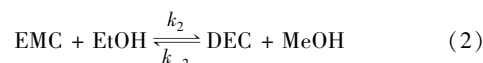
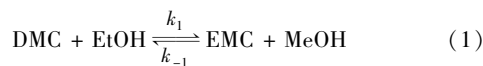
反应精馏塔是一种兼具反应和分离提纯 2 种功能的化工单元,实现了化工过程中的设备优化以及能量集成,是一个典型的过程强化实例<sup>[7]</sup>。在反应精馏塔中,反应产物可以通过精馏瞬时移出反应区域,从而有效提高反应效率,尤其对于受平衡限制的可逆反应。本文中研究的酯交换反应是一个典型的

两步可逆反应,反应产物较多,反应体系较为复杂,目的产物是中间产物碳酸甲乙酯,这种情况下找到反应精馏塔合适的操作条件是十分重要的。同时,本文中研究了后续的工艺,包括产物的分离以及过量反应物的循环利用等,完善了工艺流程。最后,以全年总费用 TAC 为目标函数,对整个生产工艺进行经济优化。

## 1 反应动力学和相平衡

### 1.1 反应动力学

乙醇和碳酸二甲酯的酯交换反应是一个两步可逆反应,碳酸二甲酯和乙醇酯交换生成碳酸甲乙酯和甲醇,然后碳酸甲乙酯和乙醇进行酯交换反应生成碳酸二乙酯和甲醇,反应式如下:



本文中用乙醇钠作为催化剂,动力学模型采用均相活度模型,动力学参数如表 1<sup>[6]</sup>所示。

收稿日期:2016-04-04;修回日期:2016-10-16

作者简介:梁志广(1990-),男,硕士生;张旭斌(1970-),男,博士,副教授,研究方向为反应过程强化与反应器、传质与分离过程,通讯联系人,022-27890041, tjzxb@tju.edu.cn。

表1 碳酸甲乙酯反应体系动力学方程

动力学参数	反应平衡常数
$r_1 = x_{cat} k_1 [a_{DMC} a_{EtOH} - (1/K_1) a_{EMC} a_{MeOH}]$	$K_1 = 0.9322 \exp(1950/RT)$
$r_2 = x_{cat} k_2 [a_{EMC} a_{EtOH} - (1/K_2) a_{DEC} a_{MeOH}]$	$K_2 = 0.6051 \exp(-940/RT)$
$k_1 = 1.34 \times 10^{11} \exp(-36530/RT) (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$	
$k_2 = 1.80 \times 10^{13} \exp(-54620/RT) (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$	

## 1.2 相平衡分析

本反应体系包含5种纯组分以及其形成的3种共沸物,属于非理想体系,因此选择正确的热力学模型是完成模拟优化的基础。左剑<sup>[8]</sup>通过回归气液平衡数据得到了不同热力学模型下该体系的二元交互作用参数,并且通过回代发现NRTL模型和实际值拟合度最高。表2列出了体系中的共沸温度及组成的模拟值与实验值比较情况,结果表明,所选热力学模型能较准确预测体系的相平衡数据。

表2 碳酸甲乙酯体系共沸组成及温度

	模拟数据			实验数据		
	MeOH/ DMC	EtOH/ DMC	EtOH/ EMC	MeOH/ DMC	EtOH/ DMC	EtOH/ EMC
摩尔组成	0.8644/ 0.1356	0.6999/ 0.3001	0.9254/ 0.0746	0.8530/ 0.1470	0.7173/ 0.2827	0.9420/ 0.0580
温度/°C	63.73	75.33	78.06	63.85	75.58	78.05
节点类型	不稳定 节点	鞍点	鞍点	不稳定 节点	鞍点	鞍点

## 2 过程设计与模拟

### 2.1 过程设计

本工艺以碳酸二甲酯和乙醇进行酯交换反应生

(上接第145页)

(2)实际工业生产时精馏塔所用塔板为筛板,塔内乙酸乙烯的聚合会使板效率降低。模拟结果表明,某厂在生产中产品质量不符合要求的原因极有可能是板效率的降低导致全塔理论板数不够。

(3)在相同的操作条件下,分析了工艺流程2,得到了较优的进出料位置分别为第15板和第4板。在相同的分离条件下,对比工艺1和工艺2,工艺2的产品达到了分离要求,且冷凝器节能22.5%,再沸器节能37%,能耗更低。除了操作费,工艺流程2少用了1个再沸器和1个冷凝器,同时可节省设备费。

### 参考文献

[1] 邵守言,夏景峰. 醋酸乙烯生产技术与经济市场简述[J]. 精细

成碳酸甲乙酯,具体工艺流程如图1所示。较重反应物碳酸二甲酯从反应精馏塔中部进料,较轻反应物乙醇从反应精馏塔下部进料,催化剂从塔上部加入。反应精馏塔釜液经过固液分离器M1得到粗产品和不溶于酯的催化剂乙醇钠,催化剂溶于乙醇后可以循环使用;液体进入精馏塔C2进行分离,塔顶得到碳酸二甲酯回收利用,塔釜得到碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯混合物进入精馏塔C3提纯得到产品碳酸甲乙酯以及碳酸二乙酯。

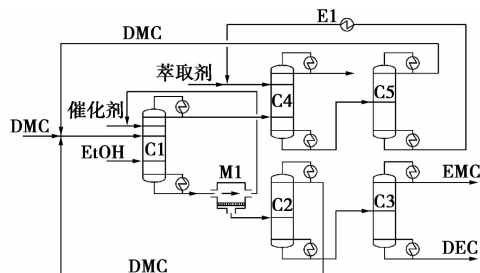


图1 碳酸甲乙酯工艺流程图

反应精馏塔塔顶馏出碳酸二甲酯与甲醇的共沸物,采用邻二甲苯作为萃取剂经过萃取精馏塔C4完成共沸物的分离,脱除甲醇,然后经过精馏塔C5完成碳酸二甲酯与萃取剂的分离并循环利用。对工艺流程做如下设计规定:①碳酸甲乙酯产品中碳酸二甲酯质量分数低于0.1%,通过调整精馏塔C2操作参数实现;②碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯产品质量分数都达到99.8%以上,通过调整精馏塔C3操作参数实现;③共沸物中的碳酸二甲酯回收率达到95%以上,通过调整精馏塔C4、C5操作参数实现。

### 2.2 操作参数优化

反应精馏塔作为流程的关键单元,需要优化的

化工原料及中间体,2010,(12):4-10.

- [2] 程学杰. 醋酸乙烯生产技术发展综述[J]. 化工时刊,2008,22(6):68-72.
- [3] 李群生,陈信,张满霞,等. 乙酸乙烯精馏过程的模拟优化与工业应用[J]. 化工进展,2012,31(2):468-472.
- [4] 陈果,王煤,程橙,等. 基于 Aspen Plus 醋酸乙烯精馏塔的模拟优化[J]. 化工生产与技术,2011,18(5):18-21.
- [5] 李群生,徐曼,陈刚,等. 醋酸乙烯精制工艺中 TQ-203 塔的参数模拟优化与技术改造[J]. 北京化工大学学报,2013,40(4):13-16.
- [6] Aspen technology. Aspen Physical Property Methods and Models 11.1 [M]. Massachusetts: AspenTech,2001.
- [7] Hayden J G, OConnell J P. A generalized method for predicting second virial coefficients [J]. Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development,1974,14(3):209-216.
- [8] William L Luyben. Distillation design and control using Aspen simulation [M]. Usa: Wiley-AIChE,2006. ■

操作参数较多,包括碳酸二甲酯和乙醇进料配比、进料位置,以及催化剂进料位置等。利用化工模拟软件 Aspen Plus 对反应精馏塔进行操作参数的优化。首先是进料配比分析,设定进料总流量为 105 kmol/h,改变乙醇的进料流量,找到催化剂最佳进料位置,考察对碳酸甲乙酯产率和选择性的影响,结果如图 2 所示。综合考虑,选择乙醇进料流量为 40 kmol/h。

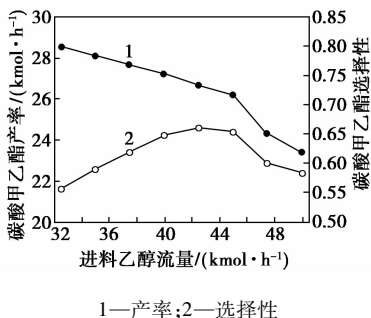


图 2 乙醇进料流量对选择性和产率的影响

碳酸二甲酯和乙醇的进料位置会影响塔内液相组成分布,合理的进料位置可以使反应更充分,故可以参照未反应乙醇流量找到最佳进料位置。图 3(a)显示了在总理论板数一定情况下,不同进料位置对残余乙醇流量的影响,显然,在碳酸二甲酯进料位置不同的情况下,乙醇的最佳进料位置也是随之变化的。在参变量碳酸二甲酯进料位置不同的情况下,反应精馏塔的回流比和热负荷是不同的,如图 3(b)所示。在该理论板数情况下,碳酸二甲酯和乙醇最佳进料位置分别为第 13 块和第 18 块理论板。

当反应精馏塔操作条件确定后,精馏塔 C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub> 的进料组成就相对固定了。这时选择合适的进料位置,让提馏段和精馏段形成最优的配比,就能达到回流比与塔釜热负荷的最优化。图 3(a)、(b)是以进料位置为自变量,全塔理论板数为参变量,分别对 C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub> 塔釜热负荷进行的灵敏度分析,热负荷最小的进料板即为最佳进料位置,显然,不同的总理论板数对应不同的最佳进料位置。

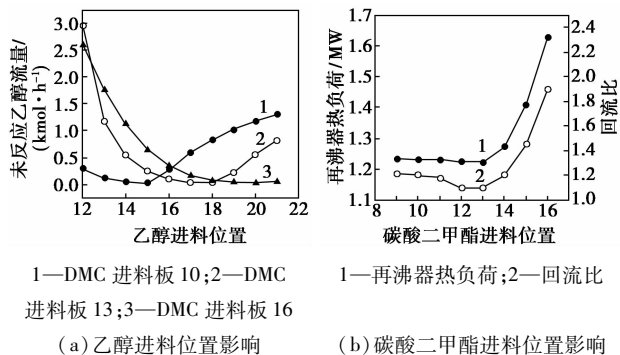


图 3 反应精馏塔原料进料位置的影响

本文中以邻二甲苯为萃取剂,通过萃取精馏分离碳酸二甲酯和甲醇共沸物。萃取剂循环利用,因此,萃取剂的循环温度是一个比较关键的因素。萃取剂温度不当会增加设备成本和能耗。

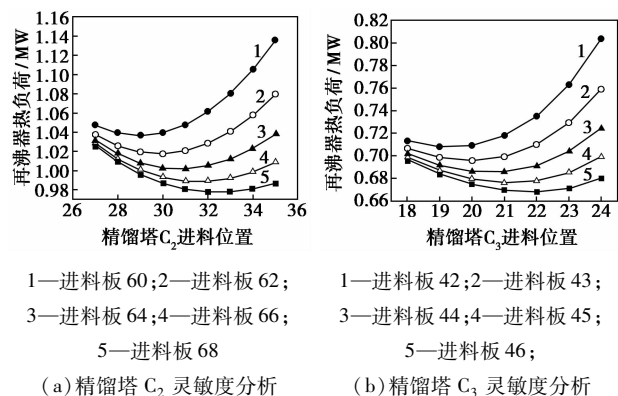


图 4 进料位置对精馏塔热负荷的影响

图 5(a)描述了萃取剂循环温度和萃取剂流量之间的关系,当萃取剂循环温度降到 85℃ 以下,降低温度对萃取剂循环量影响就不明显了,因此选择 85℃ 作为萃取剂循环温度。对进料位置进行分析,结果如图 5(b)所示。萃取剂进料位置太高,精馏段板数不够,容易导致萃取剂从塔顶馏出,萃取剂进料位置太低,萃取段减少,效果也会变差;共沸物进料位置不当也会降低分离效果。进一步研究发现,不同理论板数情况下,萃取精馏塔最佳精馏段和提馏段板数比较固定,分别为 5 和 16,最佳回流比也恒定在 1.4 左右。

当萃取精馏塔操作参数确定后,精馏塔 C<sub>5</sub> 的进料组成也就相对固定了,此时,参照 C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub> 对精馏塔 C<sub>5</sub> 进行进料位置灵敏度分析。找到最优操作条件,是进行经济核算的基础。

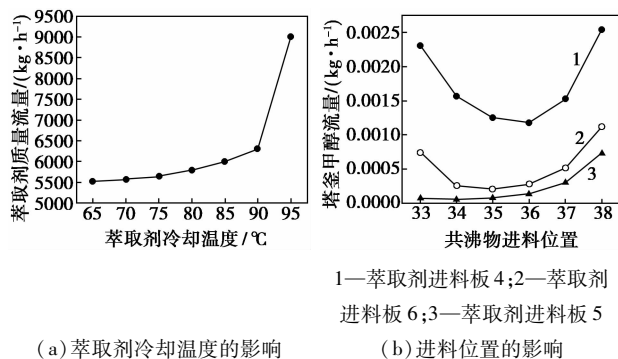


图 5 萃取精馏塔操作条件分析

### 3 经济优化

#### 3.1 设备尺寸计算

在本工艺流程中,设备尺寸的计算主要涉及精

馏塔的塔高、塔径以及冷凝器和再沸器的传热面积等。对精馏塔来说,可以应用 Aspen Plus 中的 Tray Sizing 模块按最大泛点的 80% 计算塔径与塔板间距。塔高是按计算的理论塔高乘以系数 1.2 作为精馏塔的实际高度。对冷凝器和再沸器来说,传热系数分别取值为  $0.852 \text{ kW}/(\text{K} \cdot \text{m}^2)$  和  $0.568 \text{ kW}/(\text{K} \cdot \text{m}^2)$ , 因为塔釜中的重组分黏度高,高温下易结焦结垢,故传热系数略小。冷凝水温度设定为常温  $30^\circ\text{C}$ , 根据不同工况设定不同出口温度,计算对数平均传热温差。精馏塔 C5 再沸器采用中压蒸汽,其余塔采用低压蒸汽,表 3 列出了蒸汽温度及价格。这时,冷凝器和再沸器的传热系数和传热温差都确定了,换热器尺寸也就可以计算了。

表 3 蒸汽温度及价格

	蒸汽温度/ $^\circ\text{C}$	价格/(美元 $\cdot\text{GJ}^{-1}$ )
低压蒸汽(0.6 MPa)	160	7.78
中压蒸汽(1.1 MPa)	184	8.22

### 3.2 经济优化

用年总费用 TAC 作为目标函数对工艺流程进行经济核算并优化<sup>[9-10]</sup>, 计算式为  $\text{TAC} = \text{资本成本}/\text{投资回收期} + \text{能耗成本}$ , 投资回收期一般设为 3 年<sup>[11]</sup>。具体优化方法是,先设定合理的总理论板数,然后按照 2.2 的分析方法找到最优操作参数,根据设备尺寸和能耗计算 TAC, 接下来重新设定总理论板数,直到找到最优总理论板数使 TAC 最小。由于萃取精馏塔 C4、C5 关联度比较高,故需要进行联合最优化。经济优化的最终结果以及详细的设备费用和能耗如表 4 所示。工艺流程需要乙醇进料  $40 \text{ kmol}/\text{h}$ ; 碳酸二甲酯需补充新鲜物料  $32.6 \text{ kmol}/\text{h}$ , 混合循环物料后变为  $65 \text{ kmol}/\text{h}$ ; 萃取剂补充新鲜物料  $0.7 \text{ kg}/\text{h}$ 。

表 4 流程主要设备单元经济优化结果

参数	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>
最优总板数	24	65	45	50	25
最佳进料位置	18/13	31	23	5/34	10
塔径/m	0.9981	0.8870	0.8280	0.9719	0.5551
塔高/m	13.2	34.02	23.22	25.92	12.42
冷凝器负荷/MW	0.9518	0.8699	0.6739	0.9518	0.3024
再沸器负荷/MW	1.2199	0.8940	0.6778	1.1731	0.3088
塔器成本/ $10^6$ 美元	0.1394	0.2627	0.1797	0.2328	0.0710
换热器成本/ $10^6$ 美元	0.1991	0.1391	0.1089	0.1950	0.0699
能耗成本/ $(10^6 \text{ 美元} \cdot \text{a}^{-1})$	0.1808	0.1325	0.1004	0.1739	0.0458
TAC/ $(10^6 \text{ 美元} \cdot \text{a}^{-1})$	0.2936	0.2664	0.1967	0.3165	0.0927

## 4 结论

采用乙醇钠的乙醇溶液作为催化剂,利用 Aspen Plus 对乙醇与碳酸二甲酯酯交换生产碳酸甲乙酯进行了工艺设计与优化,完善了工艺流程,实现了过量反应物与萃取剂的循环利用,完成了碳酸甲乙酯与碳酸二乙酯的联合生产。研究了进料配比、进料位置以及回流比等因素对产品质量分数与再沸器热负荷的影响,优化了操作条件,提高了反应选择性与产品收率。最后,以年总费用为目标函数,对工艺流程进行了经济优化。最终工艺条件下,全年总费用 115 万美元,消耗原料碳酸二甲酯  $2.35 \text{ 万 t}/\text{a}$ , 乙醇  $1.47 \text{ 万 t}/\text{a}$ ; 生产碳酸甲乙酯  $2.01 \text{ 万 t}/\text{a}$ , 碳酸二乙酯  $0.75 \text{ 万 t}/\text{a}$ , 2 种产品质量分数都达到 99.8%。

## 参考文献

- [1] 陈英,韩金玉,刘艳平. 固体碱催化剂上碳酸甲乙酯的洁净合成[J]. 天津大学学报,2007,(3):285-288.
- [2] Takeuchi T, Noguchi S, Morimoto H, et al. Carbonate-modified siloxanes as solvents of electrolyte solutions for rechargeable lithium cells[J]. Journal of Powers Sources,2010,195(2):580-587.
- [3] Otera J. Esterification [M]. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2003.
- [4] Zielinska-Nadolska I, Warmuzinski K, Richter J. Zeolite and other heterogeneous catalysts for the transesterification reaction of dimethyl carbonate with ethanol[J]. Catalysis Today,2006,114(2/3):226-230.
- [5] Mei F, Chen E, Li G. Lanthanum nitrate as an efficient and recoverable homogeneous catalyst for the transesterification of dimethyl carbonate with ethanol[J]. Reaction Kinetics And Catalysis Letters, 2009,96(1):27-33.
- [6] Keller T, Holtbruegge J, Niesbach A, et al. Transesterification of dimethyl carbonate with ethanol to form ethyl methyl carbonate and diethyl carbonate: A comprehensive study on chemical equilibrium and reaction kinetics[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2011,50(19):11073-11086.
- [7] 李柏春,李晓红,钟宏伟,等. 催化精馏合成醋酸甲酯的研究[J]. 现代化工,2010,30(4):37-40.
- [8] 左剑. 碳酸甲乙酯反应体系的分离[D]. 天津:天津大学,2010.
- [9] Wang Q, Yu B, Xu C. Design and control of distillation system for methylal/methanol separation. Part 1: Extractive distillation using DMF as an entrainer[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2012,51(3):1281-1292.
- [10] Yu B, Wang Q, Xu C. Design and control of distillation system for methylal/methanol separation. Part 2: Pressure swing distillation with full heat integration[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2012,51(3):1293-1310.
- [11] Luyben W L. Distillation design and control using aspen simulation [M]. New York: John Wiley & Sons,2006. ■