

萃取精馏分离甲醇和碳酸二甲酯二元共沸物

翟小伟, 杨伯伦, 邱鹏, 王小平

(西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安)

摘要: 在对三塔萃取精馏分析的基础上,提出了以邻二甲苯为萃取剂,两塔分离甲醇和碳酸二甲酯共沸物的萃取精馏新流程.考察了进料配比、回流比等操作参数对萃取精馏性能的影响,并采用共沸和非共沸两种进料方式,考察了三塔体系和两塔体系在操作条件和分离性能上的差异.利用ASPEN软件对两种流程进行了优化分析和模拟放大研究.实验和模拟结果表明:两种分离流程均可实现甲醇与碳酸二甲酯的有效分离.两塔体系省去了一个塔,降低了设备费用,简化了操作,能量的消耗略有增加.考虑到低品位的能量容易取得以及萃取剂可以回收利用等因素,两塔体系具有较高的工业利用价值.

关键词: 萃取精馏;碳酸二甲酯;甲醇;邻二甲苯

中图分类号: TP391.9;TQ225.52 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2008)01-0091-05

Separation of Azeotropic DMC-MEOH Mixture by Extractive Distillation

ZHAI Xiaowei, YANG Bolun, QIU Peng, WANG Xiaoping

(School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Analyzing the three-column system of extractive distillation, two-column system adopting o-xylene as an extraction agent for separation of azeotropic methanol-dimethyl carbonate mixture is developed. The influence of the operation parameters, such as the feed conditions, the reflux ratio and the extractant to feed ratio on the extractive distillation efficiency is investigated. The difference of separation capability between three-column system and two-column system is also investigated under the conditions of azeotropic feed and non-azeotropic feed. The simulation and optimization are carried out with ASPEN plus software. The results show that these two routes enable to realize separation of azeotropic DMC-MEOH mixture. Compared with three-column system, the device cost is reduced and the operation gets simplified, while the consumption of extractant and energy is slightly increased in the two-column system. Since the lower grade heat can be obtained easily and the extractant can be recycled, the two-column system shows a wider industrial foreground.

Keywords: extractive distillation; dimethyl carbonate; methanol; o-xylene

碳酸二甲酯(DMC)是一种无色、带有芳香气味的可燃性液体,沸点为 90.1 °C,熔点为 4 °C,密度为 1.071 8 g/mL,闪点为 18 °C,相对分子质量为 90.07,折光率(n_D^{20})为 1.366,微溶于水,可与醇、醚、酮等几乎所有的有机溶剂混溶,对金属无腐

蚀性. 甲醇(ME)与尿素催化合成碳酸二甲酯的工艺路线具有原料价廉、易得的优点,特别是反应中无水生成,是目前很有发展前途的一种合成方法^[1-13]. 但是,该过程由于使用了过量的甲醇,在合成中形成了碳酸二甲酯和甲醇的共沸物(其质量比

是30:70),共沸温度为63.5℃,分离困难.已报道的分离碳酸二甲酯和甲醇共沸物的方法有低温结晶法、膜分离法、共沸精馏法、加压精馏法和萃取精馏法,其中萃取精馏法无论是在经济效益,还是在操作、安全方面都优于其他方法.萃取剂的选择对萃取精馏的实现有重要影响,报道较多的萃取剂有氯苯、邻二甲苯、水、糠醛、草酸二甲酯等.

对于该体系,已报道的萃取精馏流程主要包括3个塔:第1个塔进行初馏,得到共沸组成的混合物;第2个塔进行萃取精馏;第3个塔实现目标产品与萃取剂的分离以及萃取剂的回收.

上述体系虽然比较有效,但设备投资较大,并且由于甲醇和碳酸二甲酯形成正偏差溶液,出现最小恒沸点,且该恒沸点和甲醇的沸点差只有0.9℃,这给初馏塔内的分离带来了困难.本研究因此试图省去初馏塔,即反应后的物料,经过简单的处理之后直接进入萃取精馏塔,利用萃取剂来打破二元共沸物体系,分离出目标产品,以期达到简化流程,提高分离效率的目的.

1 实验

1.1 实验试剂和药品

DMC:德国Fluka Chemie GmbH CH-9471 Buchs,分析纯,质量分数大于等于99%.

ME:天津化学试剂有限公司,分析纯,质量分数大于等于99.5%.

邻二甲苯:中国医药集团上海化学试剂公司,化学纯,质量分数大于等于99%.

1.2 实验装置及流程

三塔体系的实验流程如图1所示.初馏塔、萃取精馏塔和萃取剂再生塔都是自制的玻璃填料塔,内径均为24 mm,内填2 mm×2 mm的 θ 环填料,塔釜为1 L的三口玻璃烧瓶,由可调温电热套加热,塔顶为封闭式分馏头,回流比由时间程序控制器调节.初馏塔高60 cm,萃取精馏塔高210 cm,萃取剂再生塔高60 cm.

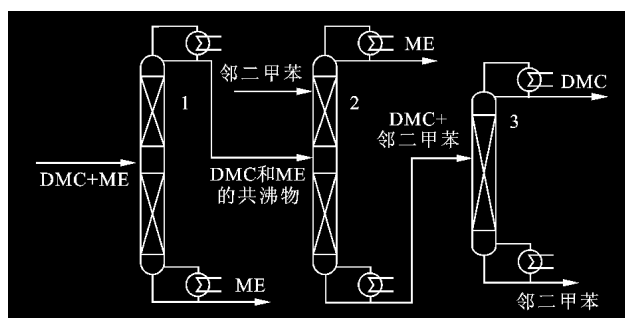
两塔体系省去初馏塔,萃取精馏塔和萃取剂再生塔的结构、尺寸均与三塔体系相同.

将尿素醇解法制得的碳酸二甲酯初产品(含有甲醇和碳酸二甲酯,碳酸二甲酯的质量分数为9.45%)经恒流泵从初馏塔的中部加入,待塔连续稳定操作大约1 h后,取样测定塔顶和塔底出料组成.

萃取精馏塔中,碳酸二甲酯和甲醇混合液经恒流泵从塔的中部进料口加入,萃取剂邻二甲苯从塔

顶偏下部加入.在塔中部的萃取段,向下流动的邻二甲苯和上升的碳酸二甲酯、甲醇气流形成逆流流动,经充分接触,得到较纯的甲醇经塔顶馏出.碳酸二甲酯和邻二甲苯混合物从塔底出料,经冷却后从萃取剂再生塔的中部进料口进入,在塔内二者得到很好的分离,塔顶出料为较纯的碳酸二甲酯,塔底得到高纯度的邻二甲苯.萃取剂邻二甲苯可以循环使用.

三塔体系采用共沸进料,两塔体系采用非共沸进料.非共沸进料是尿素醇解法制得的碳酸二甲酯初产品, $w(\text{DMC})=9.45\%$.共沸进料为经初馏得到的碳酸二甲酯和甲醇共沸物, $w(\text{DMC})=29.9\%$.



1:初馏塔;2:萃取精馏塔;3:萃取剂再生塔

图1 三塔体系萃取精馏流程图

2 实验结果

2.1 三塔体系中初馏塔的实验结果

初馏塔实验结果如表1所示,塔顶得到甲醇和碳酸二甲酯的共沸物,其余的甲醇从塔底馏出.

表1 初馏塔实验条件及结果

回流比	2.7
塔底温度/K	349.2
塔顶温度/K	337.2
进料流率/ $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$	4.17×10^{-2}
进料 $w(\text{DMC})/\%$	9.45
塔顶出料流率/ $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$	1.31×10^{-2}
塔顶出料 $w(\text{DMC})/\%$	29.8
塔底出料流率/ $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$	2.78×10^{-2}
塔底出料 $w(\text{ME})/\%$	99.3

2.2 两塔体系和三塔体系中萃取精馏塔的实验结果

实验分别考察了两塔体系和三塔体系中萃取剂用量对甲醇和碳酸二甲酯二元共沸物分离性能的影响.分离效果由萃取精馏塔塔顶的甲醇质量分数 $w(\text{ME})$ 来表征,回流比 $R=2.6$,进料碳酸二甲酯的质量分数为9.45%时,两塔体系非共沸进料的实验结果如图2所示.随着萃取剂用量的增加,即萃取剂和原料的质量比 k 的增大, $w(\text{ME})$ 先增大,然后略有下降, k 为2.73时有最大值, $w(\text{ME})=0.995$.

这是由于萃取剂用量过大,导致了一部分甲醇被冲到塔底.因此,最佳萃取剂进料配比为 2.73.

三塔体系共沸进料的实验结果如图 3 所示,回流比为 1.6,进料碳酸二甲酯的质量分数为 29.8% 时,其结果类似于两塔体系,随着 k 的增大, $w(\text{ME})$ 先增大,然后略有下降, $k=2.21$ 时有最大值, $w(\text{ME})=0.996$. 因此,最佳萃取剂进料配比为 2.21.

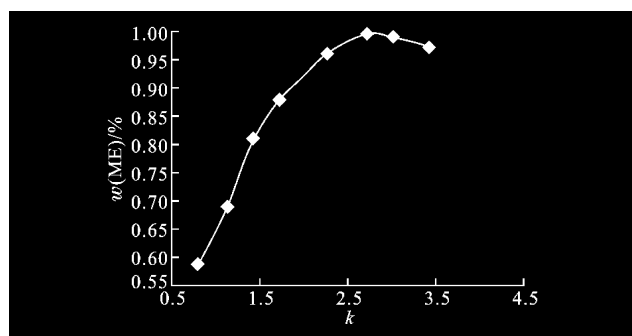


图 2 两塔体系非共沸进料中萃取剂配比对分离效果的影响

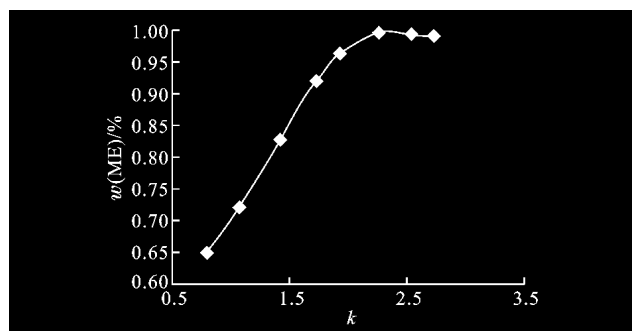


图 3 三塔体系共沸进料中萃取剂配比对分离效果的影响

在原料和萃取剂流量一定的情况下,考察了 R 对分离性能的影响,结果表明 R 对分离的影响不同于普通精馏.实验中,随着 R 的加大,为了保持塔釜的持液量,需要大大提高塔釜的温度,以保证甲醇的馏出量.釜温的升高,一方面大大提高了塔的热负荷,另一方面,由于碳酸二甲酯的沸点只有 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$,会有部分碳酸二甲酯从塔顶馏出,降低了碳酸二甲酯的回收率,因而如果 R 太大, $w(\text{ME})$ 反而略有下降.

$k=2.73$ 、塔顶出料碳酸二甲酯的质量分数为 9.45% 时,两塔体系非共沸进料的实验结果如图 4 所示,随着 R 的增大,塔顶甲醇的含量提高, $R=2.6$ 时,塔顶甲醇的含量达到最大, $w(\text{ME})=0.996$,随后略有下降.因此,对于非共沸进料的两塔体系, R 为 2.4~2.7 较宜.

$k=2.21$ 、塔顶出料碳酸二甲酯的质量分数为 29.8% 时,三塔体系共沸进料的实验结果如图 5 所示,随着 R 的增大, $w(\text{ME})$ 先增大,然后略有下降, R 为 1.6 时有个最高点, $w(\text{ME})=0.997$. 因此,三

塔体系的 R 控制在 1.5~1.7 较宜.

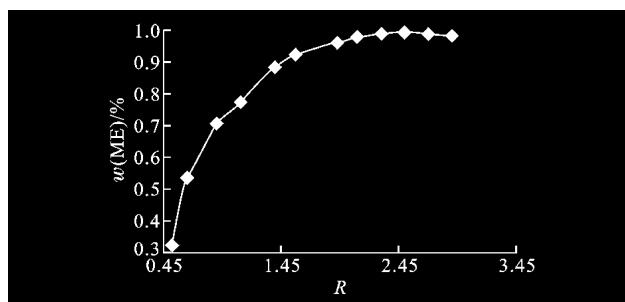


图 4 两塔体系非共沸进料中回流比对分离效果的影响

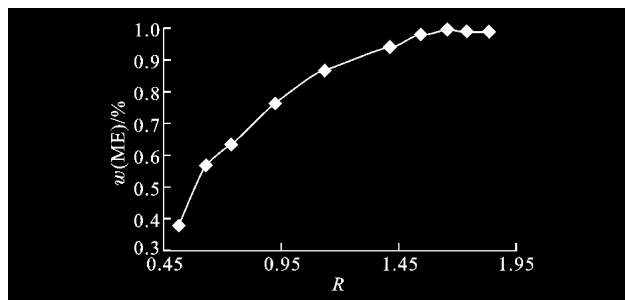


图 5 三塔体系共沸进料中回流比对分离效果的影响

2.3 三塔体系再生塔的实验结果

经共沸进料萃取精馏塔塔底出来的碳酸二甲酯和邻二甲苯混合液,经处理后由恒流泵打入萃取剂再生塔以实现碳酸二甲酯的最终分离和邻二甲苯的再生.再生塔的实验条件和结果如表 2.

表 2 再生塔实验条件及结果

回流比	3.7
塔底温度/K	422.2
塔顶温度/K	364.2
进料流率/ $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$	2.78×10^{-2}
进料 $w(\text{DMC})/\%$	11.94
塔顶出料流率/ $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$	3.3×10^{-3}
塔底出料流率/ $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$	2.42×10^{-2}
碳酸二甲酯分离率/%	99.4
邻二甲苯分离率/%	99.2

3 萃取精馏过程的模拟研究

为了对萃取精馏塔的操作性能,以及两塔体系和三塔体系的分离效果和能耗等方面做进一步的探讨,运用 ASPEN 软件对两种萃取精馏流程进行了模拟研究.模拟中,萃取精馏的相平衡数据由 UNIFAC 方程进行预测^[14].

3.1 三塔体系的模拟

3.1.1 初馏塔的模拟 初馏塔的进料为尿素醇解法制得的碳酸二甲酯初产品,以下模拟条件是根据实验得出的优化条件,初馏塔的模拟条件见表 3,模拟结果见表 4.塔顶得到甲醇和碳酸二甲酯的共沸物,剩余的甲醇从塔底馏出.碳酸二甲酯在塔底的流

表3 初馏塔模拟条件

进料流率/kg·s ⁻¹	4.17×10 ⁻²
进料 ω (DMC)/%	10
理论塔板数	50
进料板数	25
收敛方法	WUG
相平衡方程	UNIFAC

量极小,可以认为都从塔顶出料.从模拟结果可以看出,塔顶出料总流率为 $1.204 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$,与实

验结果 $1.31 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ 是相似的.

3.1.2 萃取精馏塔和萃取剂再生塔的模拟 萃取精馏塔与萃取剂再生塔的模拟条件见表5,两塔的模拟结果见表6,碳酸二甲酯回收率达99.93%,甲醇回收率达99.97%,邻二甲苯回收率达99.83%,而三塔体系实验中甲醇和邻二甲苯回收率分别为99.4%和99.2%,两者较为一致.可以看出,利用邻二甲苯为萃取剂,可以很好地分离碳酸二甲酯和甲醇二元共沸物.

表4 初馏塔模拟结果

塔底甲醇流率 /kg·s ⁻¹	塔顶碳酸二甲酯 流率/kg·s ⁻¹	塔顶甲醇流率 /kg·s ⁻¹	塔顶温度 /K	塔底温度 /K	冷凝器功率 /kW	再沸器功率 /kW
2.68×10^{-2}	2.78×10^{-3}	9.26×10^{-3}	339.4	341.7	183.72	187.85

表5 萃取精馏塔和萃取剂再生塔模拟条件

	理论塔板数	进料板数	进料流率 /kg·s ⁻¹	萃取剂进料 流率/kg·s ⁻¹	萃取剂进料 板数	收敛方法	相平衡方程
萃取精馏塔	50	25	2.78×10^{-2}	1.94×10^{-3}	10	Wegstein	UNIFAC
萃取剂再生塔	50	25	2.78×10^{-2}			Wegstein	UNIFAC

表6 萃取精馏塔和萃取剂再生塔模拟结果

	冷凝器温度 /K	冷凝器功率 /kW	再沸器温度 /K	再沸器功率 /kW	碳酸二甲酯 分离率/%	甲醇分离 率/%	邻二甲苯分离 率/%
萃取精馏塔	338.5	256.98	389.2	259.68		99.97	
萃取剂再生塔	363.8	35.55	417.6	36.29	99.93		99.83

3.2 两塔体系的模拟

两塔体系的进料为尿素醇解法制得的碳酸二甲酯初产品, ω (DMC)=10%,模拟条件见表7.

两塔体系中碳酸二甲酯和甲醇的混合液(质量比为10:90)直接进入萃取精馏塔,碳酸二甲酯的浓度低于其在共沸物中的浓度,因此比起三塔体系而言,分离相对困难.解决的办法有三:一是增加回流比;二是增加萃取剂的用量;三是增加萃取精馏塔

表7 两塔体系模拟条件

	理论塔 板数	进料 板数	进料流率 /kg·s ⁻¹	萃取剂进 料板数
萃取精馏塔	50	25	5.56×10^{-2}	10
萃取剂再生塔	50	25	0.111	

的塔板数.从模拟过程来看,增加回流比的效果并不明显,模拟结果难以收敛,增加塔板数也收效甚微,而且会引出能耗增加、成本过高等问题.适当地增加萃取剂的用量是个很好的解决办法.模拟结果表明,萃取剂的用量为被处理物料的1.9倍时,即可得到很好的分离效果.两塔体系的整个模拟结果如表8所示.

结果显示,碳酸二甲酯分离率达99.99%,甲醇分离率达99.99%,邻二甲苯的回收率达99.98%.可以看出,与三塔体系相比,只要适当增加萃取剂的用量,两塔体系也可以很好地实现分离目标.

两塔体系在降低设备费用的同时,也增加了萃取剂的用量.按 $2.78 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ 进料,萃取剂的用量对比见表9.不过考虑到萃取剂可以实现循环使用,所以适当地增加萃取剂的用量对萃取精馏

表 8 两塔体系模拟结果

	冷凝器温度 /K	冷凝器功率 /kW	再沸器温度 /K	再沸器功率 /kW	碳酸二甲酯 分离率/%	甲醇分离率 /%	邻二甲苯回 收率/%
萃取精馏塔	337.69	618.87	410.6	623.8		99.99	
萃取剂再生塔	363.39	22.45	417.6	23.5	99.99		99.98

表 9 每小时处理 100 kg 物料的萃取剂用量对比

体系	萃取剂流率 /kg·s ⁻¹	萃取剂补充流率 /kg·s ⁻¹
两塔体系	2.5×10 ⁻²	1.36×10 ⁻⁴
三塔体系	5.83×10 ⁻³	2.31×10 ⁻⁴

流程运行成本的影响不大。

4 结 论

(1)实验结果表明:采用两塔体系即非共沸进料时, $R=2.4\sim 2.7$ 为宜;采用三塔体系即共沸进料时, $R=1.5\sim 1.7$ 为宜。

(2)三塔流程和两塔流程都可以很好地分离甲醇和碳酸二甲酯的二元共沸物。在实验中,三塔体系和两塔体系的甲醇回收率分别可达 99.7% 和 99.6%,碳酸二甲酯的回收率都可以达到 99.4%。在 ASPEN 模拟研究中,三塔体系中碳酸二甲酯的回收率可达 99.93%,甲醇的回收率可达 99.97%,两塔体系中碳酸二甲酯和甲醇的回收率都可达 99.9%。

(3)两塔萃取精馏的新流程降低了设备费用,简化了操作,虽然能量的消耗略有增加,但考虑到低品位的热源容易取得等因素,可以得知两塔体系在工业利用上更具有优势。

参考文献:

[1] SUN Jianjun, YANG Bolun, LIN Hongye. A semi-continuous process for the synthesis of methyl carbamate from urea and methanol[J]. Chemical Engineering & Technology, 2004, 27(4): 435-439.

[2] WANG Xiaoping, YANG Blun, WANG Dongpeng, et al. Reactive rectifying for producing dimethyl carbonate[J]. Chemical Engineering Journal, 2006, 122(12): 15-20.

[3] DIANCE D, KANNE B. Air pollution reduction: US Patent, 5004480 [P]. 1991-04-02.

[4] ONO Y. Dimethy carbonate for environmentally be-

nign reactions [J]. Catalysis Today, 1997, 11(35): 15-25.

[5] SHIAO H C, CHUA D, LIN H P, et al. Low temperature electrolytes for Li-ion PVDF cells[J]. Power Sources, 2000, 12(87):167-173.

[6] ISAACS N S, O'SULLIVAN B. High pressure routes to dimethyl carbonate from supercritical carbon dioxide [J]. Tetrahedron, 1999, 40(55):11949-11956.

[7] BUYSCH H J, KRIMM H. Process for the preparation of dimethyl carbonate: US Patent, 4335051[P]. 1982-06-15.

[8] SAKAKURA T, CHOI J, SAITO Y, et al. Synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide[J]. Catalysis and mechanism, 2000, 5(19):573-576.

[9] ROMANO U, RIVETTI F, MUZIO N D. Process for producing dimethyl carbonate: US Patent, 4318862 [P]. 1982-03-09.

[10] RAMZI Y, ROBERT C, ELENA N, et al. Process for manufacturing dialkyl carbonate from urea and alcohol:US Patent, 5565603[P]. 1996-10-15.

[11] RYU Y, ABRAHAM P. Process for making dialkyl carbonates:US Patent, 7074951 [P]. 2006-07-11.

[12] DOYA M, KIMIZUKA K I, KANBARA Y. Process for the production of dialkyl carbonate: US Patent, 5489702 [P]. 1996-02-06.

[13] 熊国玺,李光兴. 碳酸二甲酯-甲醇二元共沸物的分离方法[J]. 化工进展,2002, 5 (1):26-28.

XIONG Guoxi, LI Guangxing. Separation of binary methanol-dimethyl carbonate azeotrope[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2002, 5 (1):26-28.

[14] 黄凤林,杨伯伦. 甲醇四塔精馏模拟过程分析[J]. 现代化工, 2006, 26(S2):324-329.

HUANG Fenglin, YANG Bolun. Simulation analysis of four towers flow in methanol distillation process [J]. Modern Chemical Industry, 2006, 26(S2):324-329.

(编辑 荆树蓉 赵大良)