

酯交换法合成碳酸二甲酯的反应精馏过程模拟

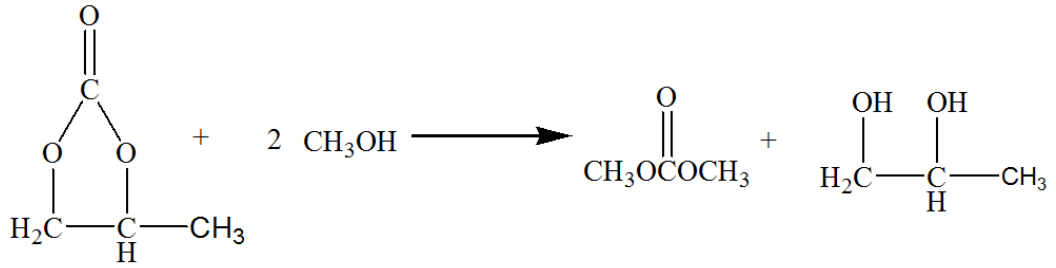
杜鹏举

唐山好誉科技开发有限公司

摘要：采用 Aspen Plus 对反应精馏进行模拟，研究酯交换法合成碳酸二甲酯的反应精馏过程，并与实际运行装置进行对比，得到更佳的反响精馏条件。

碳酸二甲酯(简称 DMC)是近年来发展迅速的一种新型绿色化工产品，是一种十分优良的有机合成中间体和性能优良的汽油添加剂。碳酸二甲酯的合成路线较多，但酯交换法反应条件温和，而且生产工艺无污染、对环境友好，是目前工业中合成碳酸二甲酯的主要生产方法，随着经济和社会的发展，DMC 的生产装置越来越大，其最大难点在于反应精馏的放大，由于反应与精馏在同一塔内同时进行，使得二者之间存在十分复杂的相互影响，再加之物系的强非理想性，操作条件和设备参数的微小变化对操作规律的影响很大，本文采用 Aspen Plus 对反应精馏进行模拟，研究酯交换法合成碳酸二甲酯的反响精馏过程，并与实际运行装置进行对比，便于得到更佳的反响精馏条件，寻找出装置规模放大的更佳方法。

本文研究的是以碳酸丙烯酯(简称 PC)与甲醇为原料，其酯交换法合成碳酸二甲酯的反应方程式如下：



通过共沸物查询，得到甲醇（简称 MT）与 DMC 的常压共沸点如下图所示：

AZEOTROPE SEARCH REPORT

Physical Property Model: UNIQ-RK Valid Phase: VAP-LIQ

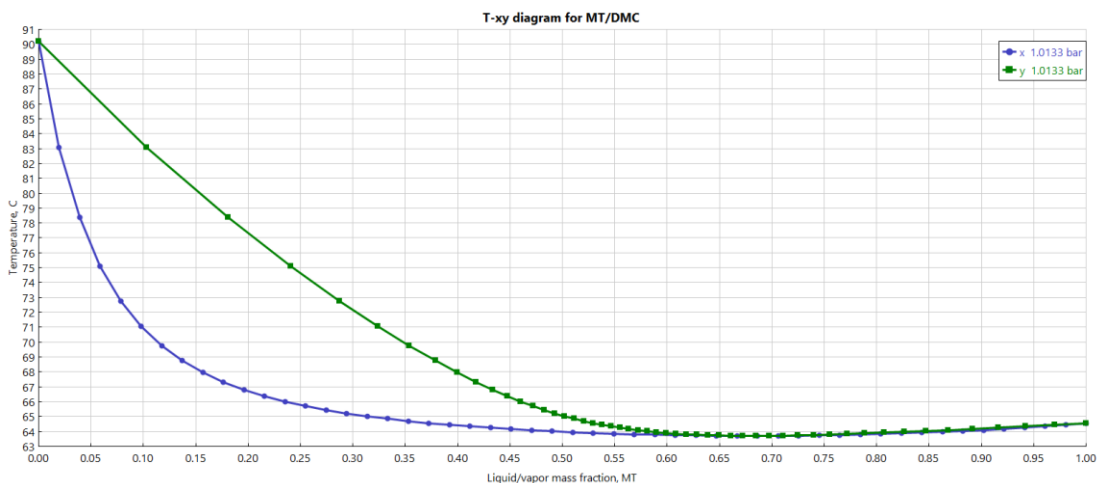
Mixture Investigated For Azeotropes At A Pressure Of 101325 N/SQM

| Comp ID | Component Name | Classification | Temperature |
|---------|--------------------|----------------|-------------|
| MT | METHANOL | Stable node | 64.53 C |
| DMC | DIMETHYL-CARBONATE | Stable node | 90.22 C |

The Azeotrope

| | | | |
|----|-------------------------|-------------------------------|------------|
| 01 | Number Of Components: 2 | Temperature 63.71 C | |
| | Homogeneous | Classification: Unstable node | |
| | | MOLE BASIS | MASS BASIS |
| | MT | 0.8578 | 0.6821 |
| | DMC | 0.1422 | 0.3179 |

查找 MT 与 DMC 的二元交换参数，得到如下关系图：



动力学方程：

$$\text{kinetic factor} = kT^n e^{-E/RT}$$

其中：k=16551.8

E=41373.5

n=0

以 5 万吨/年的碳酸二甲酯装置数据为基础，采用 Aspen plus 模拟，选用填料塔，塔板总数 45 块，进料位置在上数第 15 块，回流比 R=2，模拟出结果如下：

| | Units | D | F1 | F2 | W |
|-------------------------|-------|----------|----------|----|-------------|
| Component Mass Fraction | | | | | |
| MT | | 0.706154 | 0.570571 | 1 | 0.580576 |
| DMC | | 0.293846 | 0 | 0 | 3.44822e-08 |
| PG | | 0 | 0 | 0 | 0.419424 |
| PC | | 0 | 0.429429 | 0 | 7.5914e-10 |

结果表明：塔顶基本达到 DMC 与 MT 的共沸点，塔釜碳酸丙烯酯（简称 PC）微量，说明在精馏塔内反应较为完全。灵敏度分析回流比与塔顶 DMC 含量的关系，结果如下：

| Row/Case | Status | VARY 1 T1 COL-SPEC MASS-RR | A |
|----------|--------|-------------------------------------|----------|
| ▶ 1 | Errors | 1.5 | 0.255063 |
| ▶ 2 | OK | 1.6 | 0.293846 |
| ▶ 3 | OK | 1.7 | 0.293846 |
| ▶ 4 | OK | 1.8 | 0.293846 |
| ▶ 5 | OK | 1.9 | 0.293846 |
| ▶ 6 | OK | 2 | 0.293846 |

结果表明：回流比 1.5 时，DMC 组成下降明显，考虑操作弹性，回流比=1.8 进行设计计算，精馏塔选择填料塔，进行塔径核算，结

果如下：

| Specifications | Design | Pdrop | Stichlmair | Results | Profiles |
|----------------|----------------------------------|------------|------------|------------|----------|
| ▶ | Section starting stage: | 2 | | | |
| ▶ | Section ending stage: | 44 | | | |
| ▶ | Column diameter: | 4.08155 | | meter | |
| ▶ | Maximum fractional capacity: | 0.62 | | | |
| ▶ | Maximum capacity factor: | 0.0426222 | | m/sec | |
| ▶ | Section pressure drop: | 0.0181094 | | bar | |
| ▶ | Average pressure drop / Height: | 17.1781 | | mm-water/m | |
| ▶ | Maximum stage liquid holdup: | 0.301541 | | cum | |
| ▶ | Max liquid superficial velocity: | 0.00201579 | | m/sec | |
| ▶ | Surface area: | 7.08 | | sqcm/cc | |

采用同样的设计条件，选择板式塔进行核算，结果如下：

| Specifications | Design | Results | Profiles |
|----------------|-------------------------------|--|----------|
| | Section starting stage: | <input type="text" value="2"/> | |
| | Section ending stage: | <input type="text" value="44"/> | |
| | Stage with maximum diameter: | <input type="text" value="44"/> | |
| | Column diameter: | <input type="text" value="3.08535"/> | meter ▼ |
| | Downcomer area / Column area: | <input type="text" value="0.1"/> | |
| | Side downcomer velocity: | <input type="text" value="0.0352766"/> | m/sec ▼ |
| | Flow path length: | <input type="text" value="2.11978"/> | meter ▼ |
| | Side downcomer width: | <input type="text" value="0.482781"/> | meter ▼ |
| | Side weir length: | <input type="text" value="2.24185"/> | meter ▼ |

结果表明：同样条件下，板式塔直径要比填料塔小，并且停留时间更长，更有利于反应，与实际装置对比优化，回流比可降低至 1.8，减小能耗，选择板式塔可减小塔径，易于放大。