

## Process simulation and system exergy analysis for dimethyl carbonate production with transesterification

Songsong CHEN<sup>1,2</sup>, Li DONG<sup>1</sup>, Junping ZHANG<sup>1,2</sup>, Weiguo CHENG<sup>1\*</sup>, Wei HUA<sup>3</sup>

1. Key Lab of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100090, China

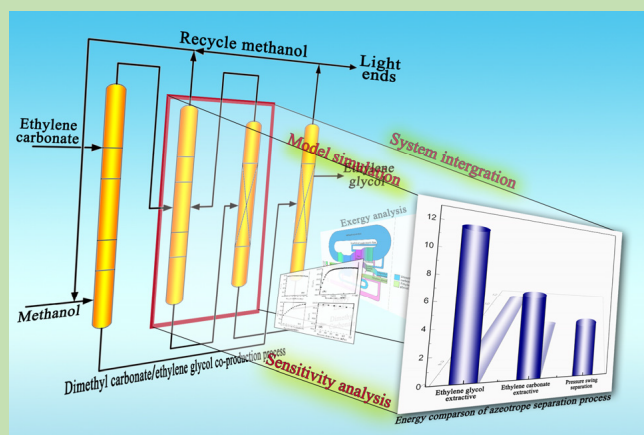
2. School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. SINOPEC, Beijing Yanshan Company, Beijing 102500, China

**Abstract:** As a kind of green solvent and chemical intermediate, dimethyl carbonate (DMC) is an important derivation of the downstream production chains of coal chemical industry, methanol (MeOH) chemical industry and CO<sub>2</sub> chemical industry. However, the disadvantages of high energy consumption and complicated operation in the current MeOH-DMC azeotrope separation process have greatly restricted the industrial economic benefits. Concentrating on the problems of MeOH-DMC azeotropic system separation in transesterification, the process simulation and energy integration of three azeotrope separation methods had been completed, including pressure-swing distillation method, ethylene carbonate (EC) extractive distillation method and ethylene glycol (EG) extractive distillation method. And the energy consumption of three methods was compared under the same separation target, which was in the following order: EG extractive distillation method>EC extractive distillation method>pressure-swing distillation method. The operation parameters of three kinds of azeotrope separation process were determined by using sensitivity analysis method. And exergy analysis method was adopted to investigate the exergy loss in the pressure-swing azeotrope separating process which had the lowest energy consumption. The results showed that the internal circulation exergy was 1.55 times of the input total exergy in the DMC production process, and the exergy loss was about 7.9%.

The results showed that the internal circulation exergy was 1.55 times of the input total exergy in the DMC production process, and the exergy loss was about 7.9%.

**Key words:** dimethyl carbonate; azeotrope separation; process simulation; system integration; exergy analysis



收稿: 2018-03-02, 修回: 2018-04-02, 网络发表: 2018-05-08, Received: 2018-03-02, Revised: 2018-04-02, Published online: 2018-05-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 21606237; 21676274)

作者简介: 陈嵩嵩(1988-), 男, 山东省济宁市人, 硕士研究生, 工程师, 化学工程专业, E-mail: sschen@ipe.ac.cn; 成卫国, 通讯联系人, E-mail: wgcheng@ipe.ac.cn.

**引用格式:** 陈嵩嵩, 董丽, 张军平, 等. 酯交换法制备碳酸二甲酯过程模拟与系统焓分析. 过程工程学报, 2018, 18(6): 1307-1314.

Chen S S, Dong L, Zhang J P, et al. Process simulation and system exergy analysis for dimethyl carbonate production with transesterification (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2018, 18(6): 1307-1314, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.218138.

# 酯交换法制备碳酸二甲酯过程模拟与系统焓分析

陈嵩嵩<sup>1,2</sup>, 董丽<sup>1</sup>, 张军平<sup>1,2</sup>, 成卫国<sup>1\*</sup>, 华炜<sup>3</sup>

1. 中国科学院过程工程研究所绿色过程与工程重点实验室, 北京 100190

2. 中国科学院大学化学化工学院, 北京 100049

3. 中石化北京燕山分公司, 北京 102500

**摘要:** 针对酯交换制备过程中甲醇-碳酸二甲酯共沸体系难分离的问题, 分别选择变压精馏、碳酸乙烯酯(EC)萃取精馏与乙二醇(EG)萃取精馏 3 种分离过程进行模拟与能量集成, 对比了 3 种工艺流程的分离能耗, 采用有效能(焓)分析方法分析了能耗最低的变压分离过程的有效能(焓)损失。结果表明, 3 种工艺流程的能耗 EG 萃取精馏>EC 萃取精馏>变压精馏, 碳酸二甲酯生产过程中内部循环物流能量是输入总能量的 1.55 倍, 变压共沸分离过程的焓损失为 7.9%。

**关键词:** 碳酸二甲酯; 共沸物分离; 过程模拟; 系统集成; 焓分析

**中图分类号:** TQ021.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2018)06-1307-08

## 1 前言

碳酸二甲酯(Dimethyl Carbonate, DMC)是一种环境友好的化工中间体, 同时也是优良的绿色溶剂, 广泛用于生产聚碳酸酯、涂料、电解液等<sup>[1,2]</sup>, 因其分子结构中氧含量高(53.3wt%)且拥有良好的提高辛烷值的作用, 被认为是最具潜力的汽油添加剂之一<sup>[3]</sup>。碳酸二甲酯中的羰基、甲基等官能团可进行多种潜在化学反应, 其羰基结构可替代有毒的光气作为羰基化剂, 甲基可作为甲基化试剂替代有毒且具腐蚀性的硫酸二甲酯和甲基卤化物<sup>[4,5]</sup>, 被誉为当今有机合成新基石。

碳酸二甲酯制备方法主要有甲醇氧化羰基化法<sup>[6,7]</sup>、酯交换法<sup>[8]</sup>、尿素醇解法<sup>[9]</sup>、草酸酯法<sup>[5,10]</sup>, 其中最具工业化前景的是酯交换法和氧化羰基化法, 但生产过程中均存在甲醇与碳酸二甲酯共沸物难分离的问题, 极大地限制了其规模化发展。常压下甲醇(MeOH)和碳酸二甲酯的共沸温度为 63.7℃, 共沸物中甲醇占 70wt%、碳酸二甲酯占 30wt%, 普通精馏过程很难分离精制, 目前的分离方法主要有萃取精馏法<sup>[11-14]</sup>、变压精馏法<sup>[15,16]</sup>、低温结晶法<sup>[17]</sup>及膜分离法<sup>[18-20]</sup>。萃取精馏法通过引入系统外高沸点萃取剂改变组分的相对挥发度, 实现共沸物分离, 但萃取剂完全回收较困难, 且会夹带到产品中影响产品质量。变压精馏法依据压力变化影响共沸组成的原理, 通过改变操作压力破解共沸分离难题。当前碳酸二甲酯生产普遍采用变压精馏法分离, 但高压精馏过程会消耗大量高品质能量, 热损失严重, 需通过梯级利用等能量集成方法降低分离能耗。

常规的能量集成分析方法包括全局夹点分析和公用工程换热网络优化法等。Xia 等<sup>[21]</sup>利用夹点分析方法对变压精馏分离共沸物过程进行了热量集成优化分析,

使共沸物分离的能耗降低 53.06%; Zhang 等<sup>[22]</sup>通过换热网络优化对变压精馏分离乙酸乙酯-乙醇共沸物的公用工程进行了系统集成, 节能 33.33%, 减少碳排放 31.33%。

有效能(焓)分析法是一种新型能量集成分析方法, 主要依据热力学第二定律揭示能量在传递和转换过程中品质蜕变的规律<sup>[23,24]</sup>, 可用于分析化工过程中有效能损失症结, 为进一步系统强化和集成提供理论依据。Lei 等<sup>[25]</sup>建立了一种新型焓流图表集成分析法, 为延迟焦化过程能量集成提供了依据, 过程的焓效率从 29.4%提至 97.3%。Song 等<sup>[26]</sup>利用焓分析法对氨合成过程的换热集成网络进行了集成优化, 能耗比传统过程降低 38.18%。

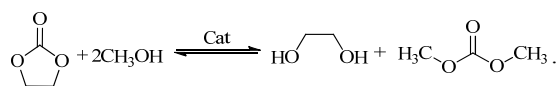
本工作针对碳酸二甲酯制备过程中形成的甲醇-碳酸二甲酯最低共沸物分离难题, 分别进行变压精馏、碳酸乙烯酯(Ethylene Carbonate, EC)萃取精馏和乙二醇(Ethylene Glycol, EG)萃取精馏过程模拟, 通过建立醇解反应+共沸物分离+产品精制系统模型, 采用灵敏度分析方法获得较佳的工艺操作参数, 通过能量梯级利用对工艺过程的换热网络进行能量集成利用, 对 3 种分离过程的能耗进行了对比分析。为综合评价酯交换生产碳酸二甲酯工艺的系统能量利用状态, 采用焓分析方法系统分析了变压分离工艺中的焓占比及焓损失。

## 2 工艺流程的模拟及优化

### 2.1 系统组成及热力学模型选择

酯交换制备碳酸二甲酯系统主要包括碳酸乙烯酯的酯交换反应、共沸物分离和乙二醇粗分三部分, 系统模型的基本构成如图 1 所示。

酯交换制备碳酸二甲酯的反应过程如下:



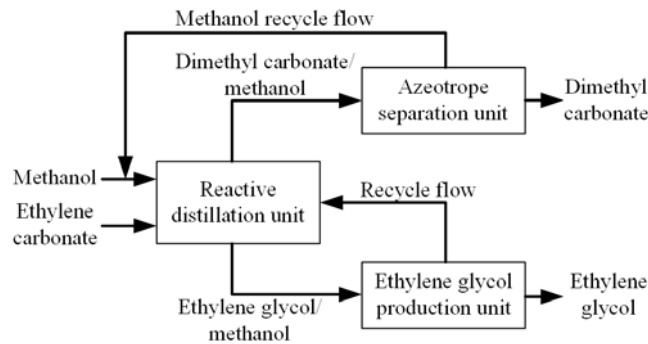


图 1 酯交换过程的系统单元构成  
Fig.1 Transesterification system units of DMC production process

可以看出，酯交换反应过程主要有 4 种组分，其中

甲醇-碳酸二甲酯共沸物体系非理想性偏差较大。采用 UNIQUAC 活度系数模型计算体系内的液相性质<sup>[27,28]</sup>，为确保分离过程模拟的可靠性，根据文献<sup>[29,30]</sup>测定的常压和高压下气液平衡数据对甲醇-碳酸二甲酯二元交互参数进行拟合，其它组分间交互作用参数采用 Hsu 等<sup>[28]</sup>拟合的结果，具体参数如表 1 所示。

如图 2 所示，拟合的高压下甲醇-碳酸二甲酯体系气液平衡数据与文献值<sup>[31]</sup>的平均相对偏差低于 0.1%，表明拟合的 UNIQUAC 参数适用于高压分离过程的模拟。随压力提高，共沸物中甲醇含量逐渐提高，压力  $p=1800\text{ kPa}$  时，共沸物中甲醇含量增至 94.67wt%， $p=2000\text{ kPa}$  时，共沸现象依然存在，表明依靠变压方法直接打破甲醇-碳酸二甲酯共沸比较困难。

表 1 甲醇-碳酸二甲酯共沸物分离过程中 UNIQUAC 模型参数

Table 1 UNIQUAC model parameters for MeOH-DMC azeotrope separation system

Component <i>i</i>	Component <i>j</i>	$a_{ij}$	$a_{ji}$	$b_{ij}$	$b_{ji}$	$c_{ij}$	$c_{ji}$	Ref.
Methanol	Dimethyl carbonate	-2.0637	2.6639	642.56	-1104.8	0	0	[29,30] <sup>1)</sup>
Methanol	Ethylene carbonate	-0.5409	15.892	4589.3	-1278.9	-2.2771	-2.0488	[28]
Methanol	Ethylene glycol	-32.587	2.2712	10000	-599.11	0	0	[28]
Dimethyl carbonate	Ethylene carbonate	2.5273	-6.7598	167.34	442.34	-0.7321	1.0398	[28]
Dimethyl carbonate	Ethylene glycol	0	0	-236.13	-146.88	0	0	[28]
Ethylene glycol	Ethylene carbonate	0	0	-275.66	-27.961	0	0	[28]

Note:  $a_{ij}$ ,  $a_{ji}$ ,  $b_{ij}$ ,  $b_{ji}$ ,  $c_{ij}$  and  $c_{ji}$  were binary parameters of UNIQUAC equation between component *i* and component *j*. 1) Experimental data.

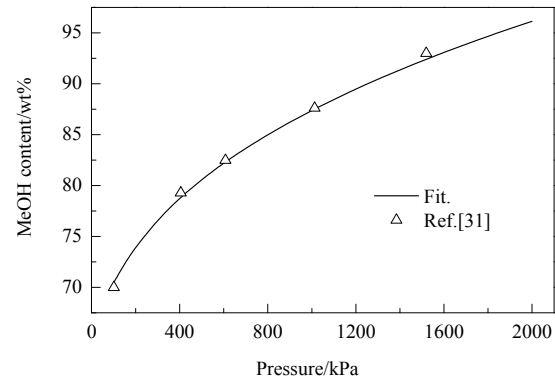


图 2 不同压力下甲醇-碳酸二甲酯共沸物中甲醇含量变化  
Fig.2 Variation of MeOH content in azeotrope mixture at different pressures

2.2 有效能(焓)分析方法

为更好分析酯交换制备碳酸二甲酯过程中能量利用情况，采用焓分析法(Exergy Analysis)进行综合性分析。焓分析法可用于分析外部有效能损失和内部不可逆能量损失，找出工艺系统集成与过程强化改进的关键。化工生产过程中，任何状态下多组分的焓 $\varepsilon(T, p, x)$ 均可通过式(1)<sup>[32]</sup>计算：

$$\varepsilon(T, p, x) = \sum x_i \varepsilon_i(T, p) + RT_0 \sum x_i \ln \left( \frac{\hat{f}_i}{f_i^\theta} \right) - RT(1 - T_0/T) \sum x_i \left[ \partial \ln \left( \frac{\hat{f}_i}{f_i^\theta} \right) / \partial \ln T \right]_{p,x}, \quad (1)$$

式中， $x_i$ 为组分 *i* 的摩尔含量， $R$  为理想气体常数， $T_0$  为基准态温度， $\hat{f}_i$  为状态  $(T, p)$  时组分 *i* 的逸度， $f_i^\theta$  为基准态时组分 *i* 的逸度， $T$  为操作状态下的温度， $\varepsilon_i(T, p)$  是纯组分 *i* 在操作条件  $(T, p)$  下的焓：

$$\varepsilon_i(T, p) = \varepsilon_i^\theta(T_0, p^\theta) + \Delta \varepsilon_i(T_0, p^\theta \rightarrow T, p), \quad (2)$$

其中， $p^\theta$  为基准态压力， $\Delta \varepsilon_i(T_0, p^\theta \rightarrow T, p)$  为组分 *i* 由基准态到状态  $(T, p)$  时焓的变化，物质 *i* 的标准焓 $\varepsilon_i^\theta$  为

$$\varepsilon_i^\theta = \Delta_f G_i^\theta + \sum_{\text{Ele}} \nu_k \varepsilon_k^\theta, \quad (3)$$

式中， $\Delta_f G_i^\theta$  为组分 *i* 的标准生成吉布斯自由能，Ele 为组分 *i* 中的元素， $\nu_k$  为元素 *k* 在物质 *i* 的分子式中的化学计量数， $\varepsilon_k^\theta$  为元素 *k* 的标准焓。化工流程系统的综合焓计算见表 2。

表 2 化工流程系统的焓计算方程

Table 2 Calculation equations of exergy for chemical engineering process system

Group	Equation
Flow exergy in (out) of system	$E_w = 3.6 \times 10^3 Q_m H_{m,T}$
Exergy loss with separation (reaction)	$E_{x1} = (1 - T_0/T_m)(H - H_0)$
Exergy of steam	$E_{x2} = (H - H_0) - T_0(S - S_0)$
Exergy of fuel	$E_{xf} = 0.975 B Q_{\text{qw}}^\circ$
Exergy of electrical	$E_x = W_e$
Exergy of utilities (air)	$E_{xg} = Q_{\text{vg}} C_g [(T_g - T_0) - T_0 \ln(T_g/T_0)]$

Note: Efficiency of system exergy  $\eta = E_{x0}/E_{xi} \times 100\%$ , ratio of unit exergy loss  $\lambda_i = E_{xi}/\sum E_{xi} \times 100\%$ .  $Q_m$ : Mass flow,  $H_{m,T}$ : Enthalpy of flow,  $T_m$ : Logarithmic mean temperature of  $T_0$  to  $T$ ,  $Q_{\text{qw}}^\circ$ : Low fuel calorific value,  $B$ : Fuel costs,  $W_e$ : Electrical costs,  $Q_{\text{vg}}$ : Flow of the gas,  $C_g$ : Specific heat of gas.

### 2.3 工艺流程模拟

分别选择变压分离和萃取精馏分离方案建立共沸物分离模型. 在萃取精馏分离方案中, 为避免传统萃取精馏系统引入外组分影响产品质量, 选择碳酸二甲酯制备过程中的原料碳酸乙烯酯和产品乙二醇作为萃取剂.

采用 RadFrac 严格精馏模型进行精馏塔模拟, 构建包括反应精馏模型、变压分离模型或萃取精馏模型、EG 粗分精馏模型的工艺系统. 根据共沸物分离方法不同, 分别建立两套酯交换生产碳酸二甲酯的工艺模型, 如图 3 和 4 所示.

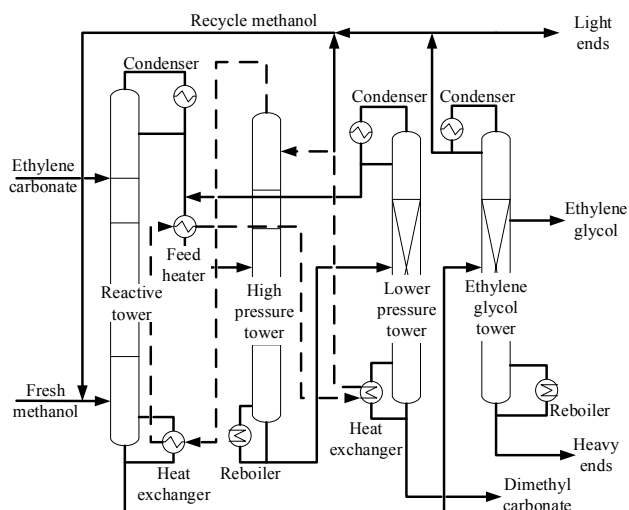


图 3 变压精馏制备碳酸二甲酯工艺流程

Fig.3 Pressure-swing distillation technology for DMC production

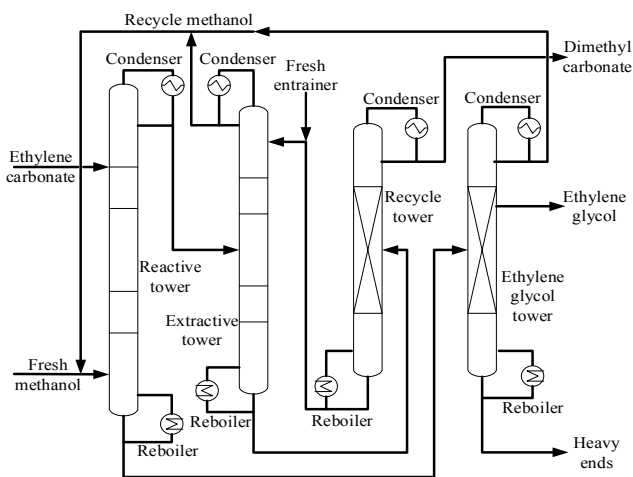


图 4 萃取精馏制备碳酸二甲酯工艺流程

Fig.4 Extractive distillation technology for DMC production

变压分离模型用一个高压分离塔和一个低压精馏塔串联, 由低压精馏塔底部采出合格的碳酸二甲酯产品, 图中“- -”线为高压塔采出气相进行热交换集成的物流走向. 萃取精馏分离模型用一个萃取塔串联一个

回收塔, 萃取剂由萃取塔顶部加入, 由回收塔顶部产出合格的碳酸二甲酯产品.

### 3 结果与讨论

在对酯交换过程系统建模的基础上, 以反应转化率、循环甲醇浓度和产品质量为约束条件, 通过对各塔的理论板数、回流比、采出量、操作压力和进料配比等多个条件进行灵敏度分析, 获得优化后的工艺参数.

为确保酯交换反应过程的转化率, 以塔顶甲醇循环浓度 90% 作为约束条件, 对高压塔的操作压力进行灵敏度分析, 结果见表 3. 可以看出, 相同的分离目标, 操作压力越高, 共沸分离过程的能耗越低. 操作压力为 1300 kPa 时, 精馏塔塔釜蒸汽消耗比 1800 kPa 时高 3.85 倍. 为避免共沸物分离导致系统能耗偏高, 高压精馏塔的操作压力定为 1800 kPa.

表 3 操作压力对共沸分离单元能耗的影响

Table 3 Influence of pressure on energy consumption of azeotrope separation unit

Pressure /kPa	Number of stage	Reflux ratio <sup>1)</sup>	Reboiler duty/MW	Steam cost/DMC /(t/t)
1800	30	2.0	3.92	3.00
1500		3.6	5.71	4.28
1300		12.0	15.2	11.56

Note: 1) Recycle methanol purity is 90wt%.

为确保两种萃取剂对共沸物分离的有效性, 分别研究了碳酸乙烯酯和乙二醇对共沸物间相对挥发度的影响, 结果如图 5 所示, 表明碳酸乙烯酯对共沸物间的相对挥发度影响较大, 随萃取剂增加, 甲醇与碳酸二甲酯间的相对挥发度呈逐渐增大的趋势, 表明碳酸乙烯酯进料量与该共沸体系的分离效果呈正比; 乙二醇为萃取剂时, 在进料比(萃取剂/共沸物摩尔比)为 0~0.57 之间出现

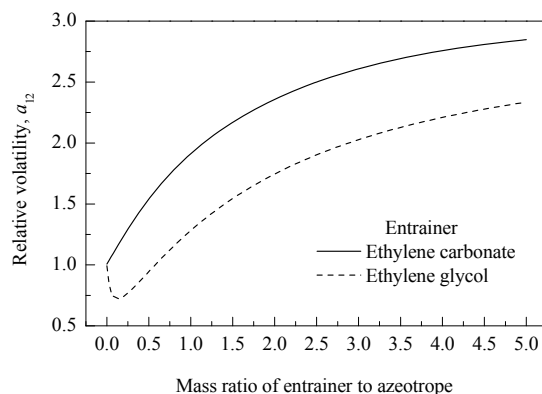


图 5 萃取剂进料比对共沸物 MeOH(1)-DMC(2) 相对挥发度的影响

Fig.5 Influence of entrainer feed ratio on relative volatility of MeOH(1)-DMC(2) azeotrope

一个明显的相对挥发度低于 1 的负相关区域,表明在此进料比区间内加入乙二醇有利于碳酸二甲酯挥发度增加,不利于甲醇从共沸体系中脱除;而当乙二醇进料比高于 0.57 后,甲醇与碳酸二甲酯间的相对挥发度大于 1 并呈逐渐增大趋势,表明乙二醇作为萃取剂时的进料比必须高于 0.57。

为降低计算的复杂度,对操作条件及控制指标分别进行灵敏度分析和工艺条件关联,条件关联结果见图 6。从图可以看出,变压精馏过程和萃取精馏过程的约束条件对关联复杂程度的影响基本一致,但萃取精馏工艺中萃取剂的引入对循环甲醇浓度有较大影响,影响因素增

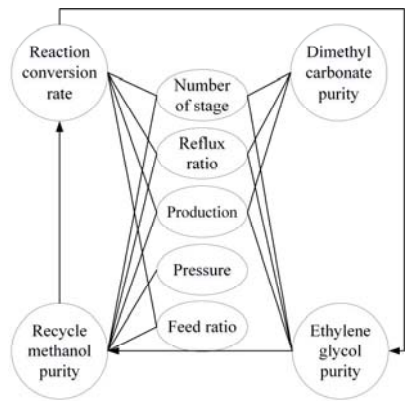


图 6 工艺条件关联

Fig.6 Optimization association of process conditions

多,工艺操作相对复杂。为确保模拟结果的对比性,减少模型系统的紊乱度和计算周期,针对目标参数进行约束限定。通过建立严格精馏系统模型,采用灵敏度分析方法,以过程能耗为优化目标,确定酯交换反应制备碳酸二甲酯模型系统的约束条件为反应精馏反应转化率不低于 99.8%,循环进料甲醇浓度不低于 90wt%,以确保产品中碳酸二甲酯含量不低于 99.5wt%,乙二醇含量不低于 99wt%。

模型集成优化的反应精馏条件和 EG 粗分塔分离条件见表 4,经灵敏度分析得 3 种分离工艺的操作参数如表 5 所示。可以明显看出,EC 萃取工艺中的萃取塔回流比和理论板数均低于 EG 萃取工艺的萃取塔和变压工艺的高压塔,表明碳酸乙烯酯对共沸物相对挥发度的增强作用明显,在较低塔板数和回流比下即可达到分离要求,设备投资和操作运行费用相对较低。EG 萃取分离甲醇-碳酸二甲酯工艺中,萃取塔回流比需增大至 7.5 且理论板数增加至 35 块,才能达到相同的控制目标,表明乙二醇对该共沸物体系的分离效果不明显。基于以上结果,得到 3 种分离工艺不同单元的能耗,见表 6。为使系统内能量利用最大化,对系统中的余热采用高能高用、低能低用的原则进行集成利用,以确保每个工艺中的能量综合利用率最大。热集成后 3 种工艺的单位产品能耗(单耗)如图 7 所示。

表 4 酯交换反应系统模拟参数

Table 4 Fixed parameters of transesterification reaction simulation system					
Variety	Target	Feed ratio	Reflux ratio	Number of stages	Pressure/kPa
Reactive tower	Ethylene carbonate conversion rate $\geq$ 99.8%	8:1	0.6	33	300
Ethylene glycol tower	Ethylene glycol content $\geq$ 99wt%	—	0.44	7	30

表 5 共沸物分离三种工艺的操作参数

Table 5 Technology parameters for three different DMC production methods						
Method	Model unit	Target	Feed ratio	Reflux ratio	Number of stage	Pressure/kPa
Ethylene glycol extractive	Extractive tower	Ethylene carbonate conversion $>$ 99.8, dimethyl carbonate $\geq$ 99.5wt%, ethylene glycol $\geq$ 99.0wt%, recycle methanol $\geq$ 90.0wt%	1.22/1	7.50	35	101
	Recycle tower			0.44	7	30
Ethylene carbonate extractive	Extractive tower		1.5/1	1.20	26	101
	Recycle tower			0.70	12	30
Pressure-swing	High tower		—	2.00	30	1800
	Lower tower			4.00	14	420

表 6 三种共沸物分离工艺的单元能耗

Table 6 Energy consumption for three azeotrope separation processes						
Method	Reactive unit/azeotrope separation unit		Ethylene glycol production unit		Total cost	
	Recycle cooling water/(t/h)	2.0 MPa steam/(t/h)	Recycle cooling water/(t/h)	2.0 MPa steam/(t/h)	Recycle cooling water/(t/h)	2.0 MPa steam/(t/h)
Ethylene glycol extractive	1256.3	26.97	16.3	2.34	1279.67	29.33
Ethylene carbonate extractive	1055.7	14.93	16.7	2.39	1079.08	17.32
Pressure-swing	333.8	7.90	16.5	0.88	605.08	10.40

表 6 和图 7 表明,3 种共沸物分离工艺的能耗为 EG 萃取工艺>EC 萃取工艺>变压工艺。变压工艺单耗最低,原因是操作压力 1800 kPa 时顶部气相热品位提高,利

用气相冷凝潜热进行多层级热交换集成利用(图 3),反应精馏塔塔釜再沸器换热占总潜热量的 60%,乙二醇精馏塔釜再沸器热利用占总潜热量的 31%,高压塔进料换

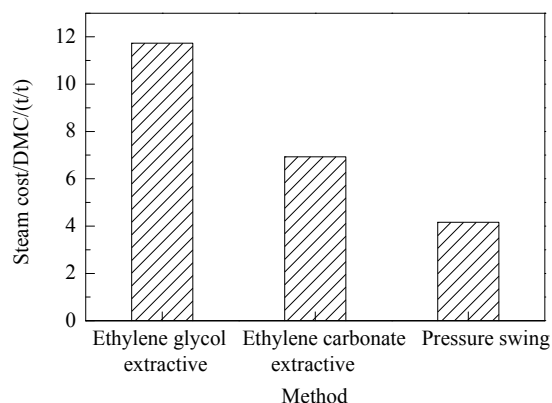


图7 不同共沸物分离工艺的能耗对比

Fig.7 Energy comparison of azeotrope separation process

热器热利用占总潜热量的 7%，剩余 2% 的潜热由塔顶冷凝器进行换热控制。经热集成后，DMC 产品的蒸汽单耗由集成前的 5.7 t/t 降至 4.16 t/t，降低 27% 以上。乙二醇为萃取剂时的能耗最高，产品 DMC 的单耗为 11.73 t/t，是 EC 萃取精馏工艺的 1.7 倍。两种萃取工艺的能耗相差较大，原因可能是乙二醇中的双羟基与甲醇的端羟基间存在较强的键合作用，少量乙二醇存在时，碳酸二甲酯中的羰基氧与乙二醇中羟基上的氢原子间的作用力不足以消除此键合作用，会出现负作用区域(图 5)。当 EG 萃取塔回流比增大后，塔内液相中乙二醇含量增加，碳

酸二甲酯中的羰基氧键合作用明显增强，增加了甲醇和碳酸二甲酯间的相对挥发度；但回流量增多使塔釜再沸器的汽化负荷增大，增加了分离能耗。碳酸乙烯酯为萃取剂时，回流比小于乙二醇萃取塔，表明碳酸乙烯酯的作用强于乙二醇，使 EC 萃取工艺的分离能耗低于 EG 萃取工艺。

模拟结果显示变压分离为能耗最低的共沸物分离方案，但能耗仍较高。为进一步提升能量利用效率、分析过程有效能损失过程，采用焓分析方法对变压精馏分离工艺进行过程焓流分析，过程焓流如图 8 所示，图中流通股宽度代表物流的焓值比例大小，可通过进出流通股宽度比较过程能量利用情况。从图可以明显看出，变压精馏工艺内部循环物流焓是输入总焓的 1.55 倍，内部循环物流能量占比高，表明变压分离工艺循环过程需耗费更多能量，在相变、转移、换热过程中势必存在不可逆的能量损失，造成有效能(焓)损失较大。为避免此过程，必须开发更高效的催化过程(膜反应精馏等)或采取必要的强化措施(分子蒸馏等)降低反应醇比，减少内部物流的循环量。分析输入焓与输出焓的总量可知，变压工艺的焓损失为 7.9%，主要集中于反应精馏塔和热交换过程；热交换过程的焓损失主要是不同品位热量交换时的不可逆能量损失。下一步优化过程中需考虑采用更高效节能的换热方式进行系统热量集成。

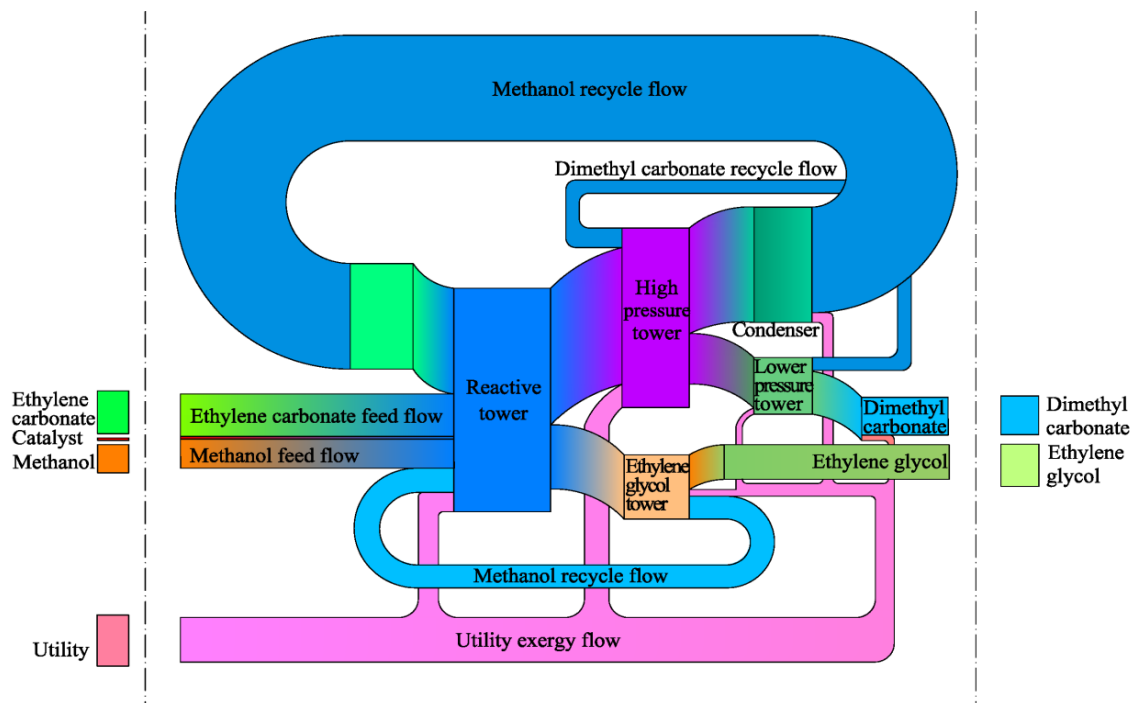


图8 变压工艺焓流图

Fig.8 Exergy flow of the pressure-swings process



## 4 结 论

针对酯交换制备碳酸二甲酯(DMC)过程中形成的甲醇和碳酸二甲酯共沸物难分离的问题,分别进行了变压精馏方法、碳酸乙烯酯(EC)萃取精馏方法和乙二醇(EG)萃取精馏方法的过程模拟,通过建立醇解反应+共沸物分离+产品精制模型,采用灵敏度分析方法获得了较优的工艺操作参数,采用焓分析方法分析了变压分离共沸物过程中的焓损失,得到如下结论:

(1) 三种共沸物分离方法的能耗 EG 萃取工艺>EC 萃取工艺>变压工艺, 变压精馏工艺 DMC 产品的蒸汽能耗为 4.16 t/t.

(2) DMC 生产过程中内部循环物流能量是输入总能量的 1.55 倍, 变压共沸分离过程的焓损失为 7.9%.

## 参考文献

- [1] Tundo P, Selva M. The chemistry of dimethyl carbonate [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2002, 35(9): 706–716.
- [2] Keller N, Rebmann G, Keller V. Catalysts, mechanisms and industrial processes for the dimethyl carbonate synthesis [J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2010, 317(1): 1–18.
- [3] Saada R, Aboelazayem O, Kellici S, et al. Greener synthesis of dimethyl carbonate using a novel tin–zirconia/graphene nanocomposite catalyst [J]. *Appl. Catal., B*, 2018, 226: 451–462.
- [4] Delledonne D, Rivetti F, Romano U. Developments in the production and application of dimethyl carbonate [J]. *Appl. Catal., A*, 2001, 221(1/2): 241–251.
- [5] Guo R, Qin Y Y, Qiao L Y, et al. Enhancement of the catalytic performance in Pd–Cu/NaY catalyst for carbonylation of methyl nitrite to dimethyl carbonate: effects of copper doping [J]. *Catal. Commun.*, 2017, 88: 94–98.
- [6] Yu B Y, Chen M K, Chien I L. Assessment on CO<sub>2</sub> utilization through rigorous simulation: converting CO<sub>2</sub> to dimethyl carbonate [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2018, 57(2): 639–652.
- [7] Kindermann N, Jose T, Kleij A W. Synthesis of carbonates from alcohols and CO<sub>2</sub> [J]. *Top. Curr. Chem.*, 2017, 375(15): 1–28.
- [8] Bhanage B M, Fujita S I, Ikushima Y, 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]. *Appl. Catal., A*, 2001, 219(1/2): 259–266.
- [9] Joe W, Lee H J, Hong U G, et al. Synthesis of dimethyl carbonate from urea and methanol over ZnO(X)–CeO<sub>2</sub>(1–X) catalysts prepared by a sol–gel method [J]. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2012, 18(3): 1018–1022.
- [10] Nishihira K, Yoshida S I, Tanaka S. Continuous process for preparing dimethyl carbonate: US 5214185 [P]. 1993–05–25.
- [11] Dong Y, Xiao Y, Huang Y, et al. Separation of binary azeotrope ethanol–dimethyl carbonate by extractive distillation [J]. *Chem. Ind. Eng. Prog.*, 2013, 32(4): 750–756.
- [12] Li W, Lian L, Zhang Z, et al. Separation of dimethyl carbonate–methanol mixture by extractive distillation [J]. *Chemical Engineering (China)*, 2012, 40(7): 14–17.
- [13] Hu C C, Cheng S H. Development of alternative methanol/dimethyl carbonate separation systems by extractive distillation—a holistic approach [J]. *Chem. Eng. Res. Des.*, 2017, 127: 189–214.
- [14] Liu X, Xu D, Diao B, et al. Separation of dimethyl carbonate and methanol by deep eutectic solvents: liquid–liquid equilibrium measurements and thermodynamic modeling [J/OL]. *J. Chem. Eng. Data*, <https://pubs.acs.org/doi/pdfplus/10.1021/acs.jced.7b00858>, 2018–03–06. DOI: 10.1021/acs.jced.7b00858.
- [15] Shi L, Wang S J, Wong D S H, et al. Novel process design of synthesizing propylene carbonate for dimethyl carbonate production by indirect alcoholysis of urea [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2017, 56(40): 11531–11544.
- [16] Zhang Q, Peng J, Zhang K. Separation of an azeotropic mixture of dimethyl carbonate and methanol via partial heat integration pressure swing distillation [J]. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, 2017, 12(1): 50–64.
- [17] Ballivet-Tkatchenko D, Chambrey S, Keiski R, et al. Direct synthesis of dimethyl carbonate with supercritical carbon dioxide: characterization of a key organotin oxide intermediate [J]. *Catal. Today*, 2006, 115(1/4): 80–87.
- [18] Xiong G, Li G. Separation of binary methanol–dimethyl carbonate azeotrope [J]. *Chem. Ind. Eng. Prog.*, 2002, 21(1): 26–28.
- [19] Zhu X L, Zhan J H. Separation of mixture of dimethyl carbonate and methyl alcohol by vapor permeation membrane technology [J]. *Petrochem. Technol. Appl.*, 2012, 30(3): 207–210.
- [20] Vopicka O, Pilnacek K, Friess K. Separation of methanol–dimethyl carbonate vapour mixtures with PDMS and PTMSP membranes [J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2017, 174: 1–11.
- [21] Xia H, Ye Q, Feng S, et al. A novel energy-saving pressure swing distillation process based on self-heat recuperation technology [J]. *Energy*, 2017, 141: 770–781.
- [22] Zhang Q J, Liu M L, Li C X D, et al. Heat-integrated pressure-swing distillation process for separating the minimum-boiling azeotrope ethyl–acetate and ethanol [J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2017, 189: 310–334.
- [23] Ayres R U, Ayres L W, Martínás K. Exergy, waste accounting, and life-cycle analysis [J]. *Energy*, 1998, 23(5): 355–363.
- [24] 杨博, 周全. 化工过程系统用能评价与优化方法研究进展 [J]. *化工装备技术*, 2009, 30(1): 70–73, 52.
- [25] Yang B, Zhou Q. Research progress of chemical process system using energy evaluation and optimization method [J]. *Chemical Equipment Technology*, 2009, 30(1): 70–73, 52.
- [26] Lei Y, Zeng D, Wang G. Improvement potential analysis for integrated fractionating and heat exchange processes in delayed coking units [J]. *Chin. J. Chem. Eng.*, 2016, 24(8): 1047–1055.
- [27] Song C F, Liu Q L, Ji N, et al. Conceptual design and process feasibility analysis of a novel ammonia synthesis process by efficient heat integration [J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2017, 5(8): 7420–7432.
- [28] Anderson T, Prausnitz J. Application of the UNIQUAC equation to calculation of multicomponent phase equilibria: 1. vapor–liquid equilibria [J]. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, 1978, 17(4): 552–561.
- [29] 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.*, 2010, 49(2): 735–749.
- [30] Shi Y H, Liu H L, Wang K, et al. Measurements of isothermal

- vapor-liquid equilibrium of binary methanol/dimethyl carbonate system under pressure [J]. *Fluid Phase Equilib.*, 2005, 234(1): 1-10.
- [30] Rodriguez A, Canosa J, Domínguez 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.
- [31] Wang F, Zhao N, Xiao F, et al. The design and simulation of the synthesis of dimethyl carbonate and the product separation process plant [C]//Zereshki S. *distillation—advances from modeling to applications: chapter 3*. London: Intech Open Limited, 2012: 64-65.
- [32] Dewulf J, Van Der Vorst G, Aelterman W, et al. Integral resource management by exergy analysis for the selection of a separation process in the pharmaceutical industry [J]. *Green Chem.*, 2007, 9(7): 785-791.