

文章编号: 1005—8893 (2003) 04—0061—04

# 碳酸二甲酯—甲醇共沸物的分离方法研究进展

韩萍芳, 李 扬, 王延儒

(南京工业大学 化学化工学院, 江苏 南京 210009)

摘要: 碳酸二甲酯被称为有机合成的基石和绿色化学品, 是最重要和具有广阔前景的化合物之一。介绍了碳酸二甲酯—甲醇共沸物的分离方法及汽液平衡研究情况, 重点介绍共沸精馏和萃取精馏分离该共沸物的研究进展。

关键词: 碳酸二甲酯; 甲醇; 共沸物; 分离方法

中图分类号: O 642.42      文献标识码: A

碳酸二甲酯 (DMC) 是最近十几年来新崛起的污染少、用途广泛的基础化工原料, 国际上的用量每年以 20% 的速度递增。DMC 分子中有一 CO, —CO—O—CH<sub>3</sub> 和 —CH<sub>3</sub> 基团, 因此可以作为羰基化、羰基甲氧基化和甲基化试剂, 用以取代传统使用的光气、氯甲酸甲酯、DMS 和甲基氯。研究表明, DMC 的毒性远远小于上述化学品, 1992 年上半年在欧洲被登录为非毒性化学品, 且用 DMC 做反应试剂, 副产物是甲醇和 CO<sub>2</sub> 等易于分离精制的化合物, 环境污染少。另外, DMC 具有优良的溶解性能, 不但与其它溶剂的相溶性好, 还具有较高的蒸发温度及蒸发速度快等特点, 可以作为低毒溶剂用于涂料和医药行业, 还可用作无水锂电池的电极液成份。DMC 分子中的氧含量高达 53%, 可提高辛烷值, 增加汽油含氧量, 提高燃烧效率, 降低尾气污染。DMC 这一基础化学原料因其使用广泛、“绿色环保”等特性, 被称为 21 世纪有机合成的基石, 其合成、分离和应用开发日益受到国内外人士的关注<sup>[1~5]</sup>。

在甲醇氧化羰基化法及酯交换法生产 DMC 工艺中, 首先得到的产物都是甲醇和 DMC 形成的二元恒沸物, 其质量组成为: 甲醇 70%, DMC30%, 分离难度较大。甲醇—DMC 恒沸物的分离方法有低温结晶法, 萃取精馏法, 共沸精馏法, 加压精馏法<sup>[6]</sup>, 膜分离法<sup>[7~8]</sup>。低温结晶法能耗较大, 操

作困难; 加压精馏法设备装置造价高, 操作复杂; 膜分离法目前尚未见工业应用报道。因此, 萃取精馏法和共沸精馏法是发展的主流方法。

## 1 DMC—甲醇汽液平衡研究

陈兵等<sup>[9]</sup>测定了 DMC—CH<sub>3</sub>OH 体系的汽液平衡 (VLE) 数据, 并进行了关联。试验测得此共沸体系的常压共沸温度为 63.8℃, DMC 含量为 0.132 0 (摩尔分数)。文献 [10] 中报道的共沸点组成  $w(\text{DMC}) = 30\%$ , 转换成摩尔分数为 0.132 4, 共沸温度为 64℃。试验值与文献值十分接近。

随着压力的提高, 共沸组成中 DMC 含量减少。文献给出了不同压力下, MeOH—DMC 二元物系的共沸温度和共沸组成<sup>[11]</sup>。

表 1 共沸温度和组成

操作压力/MPa	共沸组成		共沸温度/℃
	MeOH	DMC	
0.1	70.0	30.0	64
0.2	73.4	26.6	82
0.4	79.3	20.7	104
0.6	82.6	17.5	118
0.8	83.2	14.8	129
1.0	87.6	12.4	138
1.5	93.0	7.0	155

徐新等<sup>[12]</sup>研究了 DMC+乙醇+水及 DMC+环己烷+甲醇三元系液液平衡。马新宾等<sup>[13~14]</sup>测

\* 收稿日期: 2003—05—06

作者简介: 韩萍芳 (1954—), 女, 江苏常州人, 副教授, 博士生。

定了甲醇—碳酸二甲酯二元物系以及碳酸二甲酯—草酸二甲酯二元常压汽液相平衡数据,并测定了加入萃取剂草酸二甲酯对甲醇—碳酸二甲酯共沸系统常压汽液相平衡的影响。张立庆等<sup>[15-16]</sup>对 DMC 和 MeOH 气液平衡数据进行了推算与关联。

Rodriguez A 等<sup>[17]</sup>试验测定了 DMC 和甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇、正戊醇常压下的等压气液平衡数据,计算了活度系数并用 Wilson 和 UNIQUAC 方程进行了关联。Rodriguez A 等<sup>[18]</sup>实验测定了 DMC—正己烷,DMC—正庚烷和 DMC—环己烷常压下的等压气液平衡,并用 Wilson 和 UNIQUAC 方程进行了热力学一致性检验。Rodriguez A 等<sup>[19]</sup>还测定了 DMC—甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇和正戊醇在常压下,293.15 K、298.15 K、303.15 K 和 313.15 K 的密度、折射率和声速。计算了上述体系的剩余摩尔体积、混合折射率的变化以及等熵压缩的偏差。Pardo 等<sup>[20]</sup>测定了 DMC—苯系统在 288.15 K、298.15 K 和 308.15 K 的常压等压摩尔热容密度和声速,报道了在上述温度下 DMC—正庚烷系统的声速,用 Benson 和 Kiyohara 法计算了剩余性质,并对 DMC—正庚烷、环己烷、苯和甲苯系统进行了分析。

Domanska 等利用现有 DMC—烷烃交互作用参数,用 DIAQUAC 和修正 UNIFAC 基团贡献模型预测了固液平衡(SLE)和液液平衡,试验测定了 6 组 DMC—长链正烷烃(廿二烷,正二十四烷等)的自 278.65 K 至烷烃熔点及两共存相临界温度的 SLE 和 LLE,并与预测值进行了比较。LLE 共存曲线与摩尔分率很不对称,且随烷烃分子最大二增加。SLE 预测值平均标准偏差小于 1.6 K。Choe Jaehoon 等<sup>[21]</sup>测定了在 298.15 K 下壬烷+DMC+甲烷和癸烷+DMC+甲醇三元体系的液液平衡并用 NRTL 和 UNIQUAC 模型进行了关联,结果显示两模型所得交互参数与平衡组成具有很好的关联关系。

张立庆<sup>[22]</sup>等运用 Visual Basic 计算机语言,用 UNIFAC 方程模拟推算了碳酸二甲酯—甲醇—恒沸剂(分别为正己烷、环己烷、正庚烷、正辛烷)三元体系在常压下的汽液平衡。为采用恒沸精馏法分离 DMC 与甲醇共沸体系提供了汽液平衡数据。张立庆<sup>[23]</sup>等测定了碳酸二甲酯—甲醇、碳酸二甲酯—正庚烷、甲醇—正庚烷二元体系汽液平衡实验数据,利用二元体系的汽液平衡数据,运用 C 语言

用 Wilson 状态方程模拟推算了碳酸二甲酯—甲醇—正庚烷三元体系在常压下的汽液平衡,并对数据进行了关联。

## 2 共沸物的分离

1992 年欧洲专利<sup>[9]</sup>报道了用改变压力的方法分离甲醇和 DMC 共沸物。梅支舵等也进行了加压分离甲醇与碳酸二甲酯共沸物的新技术研究<sup>[6]</sup>。但大多数研究工作致力于共沸精馏尤其是萃取精馏分离甲醇—DMC 共沸物。

### 2.1 共沸精馏法

共沸物精馏法是在甲醇—DMC 共沸物中加入共沸剂如烷烃或环烷烃,使甲醇与共沸剂形成比甲醇—DMC 共沸温度低的新共沸物,且要求两共沸物温度相差 10℃以上才有工业应用价值。采用异辛烷、正庚烷、80~110℃挥发油、正己烷为共沸剂分离 DMC 时,DMC 收率分别为 40%、50%、52%和 60%<sup>[24]</sup>。

日本专利报道了用苯为共沸剂,用共沸精馏法分离甲醇和 DMC 共沸物<sup>[25]</sup>,分离后 DMC 纯度可达 99.8%,其余 0.2%为水,共沸剂苯可循环使用。

张立庆等<sup>[25]</sup>等认为共沸精馏具有共沸剂毒性比萃取剂毒性低、共沸精馏设备比其他分离方法简单等优点,故采用共沸精馏分离甲醇和碳酸二甲酯共沸物。他们采用正交试验设计,考察了共沸剂(正己烷、环己烷、正辛烷、异辛烷及正庚烷)、填料、蒸发速率、填料高度、回流比和馏出速率诸因素。试验结果表明,共沸剂和填料类型是影响分离效果的主要因素。以正庚烷为共沸剂,线网为填料分离效果最好。

### 2.2 萃取精馏法

李光兴等<sup>[26]</sup>认为萃取精馏法无论在投资、效益还是在操作、安全方面都优于其他分离方法,是最有工业化前景的分离方法。萃取剂的选择是萃取精馏能否实现的关键。

1990 年日本专利<sup>[27]</sup>报道了用乙二酸二甲酯作为萃取剂,用萃取精馏的方法分离 DMC 和甲醇共沸物,乙二酸二甲酯可循环使用,分离后 DMC 纯度可达 98.8%,其中甲醇含量为 1.2%。张立庆等<sup>[28]</sup>等认为与恒沸精馏相比,萃取精馏的萃取剂易于选择,一般萃取剂在操作条件下基本不汽

化, 热耗量较恒沸精馏少, 同时萃取剂加入量的可  
变范围大, 比恒沸精馏灵活。与其他分离方法相  
比, 萃取精馏设备简单。他们根据萃取精馏原理,  
采用正交试验设计, 对氯苯、水杨酸甲酯、苯乙  
酮、糠醛等几种萃取剂进行试验筛选, 同时对填  
料、回流比、滴加速率及馏出速率进行考察。结果  
表明, 最佳的工艺条件为以氯苯为萃取剂, 线网为  
填料, 回流比控制在 7:1, 滴加速率 7 mL/min,  
馏出速率为 2 mL/min。在上述条件下分离 DMC—  
甲醇共沸物, 所得 DMC 纯度为 99.92%。

施云海、李文清等<sup>[29,30]</sup>认为以水、乙二酸二  
甲酯、氯苯、 $\gamma$ -丁内酯为萃取剂分离 DMC—  
MeOH 都不甚理想, 并分析了原因。他们选择了以  
酯类溶剂——乙酸异戊酯 (IAA) 和二甲苯溶剂  
——邻二甲苯 (OX) 为萃取剂, 在萃取精馏设备  
中进行了分离甲醇和 DMC 共沸物的研究, 效果较  
好。

华东理工大学肖博文等<sup>[31]</sup>发明了一种萃取精  
馏分离分离甲醇和 DMC 共沸物的方法, 该法采用  
邻二甲苯为萃取剂, 包括萃取精馏和萃取剂再生以  
及 DMC 的精制过程。萃取剂和共沸物进料物质的  
量比为 0.5~3.0, 最好为 0.8~1.5。该发明的优  
点在于萃取剂来源丰富, 价格便宜, 且沸点适中,  
适合常压操作。华中理工大学和湖北齐跃化工股份  
公司的李光兴等<sup>[32]</sup>, 发明了规整填料塔分离碳酸  
二甲酯共沸体系的方法。该方法在萃取精馏塔中采  
用板网波纹填料或丝网波纹填料等比表面大、通量  
大、分离效率高的规整填料。该法塔效率高, 阻力  
小, 分离效果好, 产品纯度高, 且塔体高度降低,  
设备投资减少, 产品 DMC 纯度可达 99.5% 以上。  
李光兴等<sup>[33]</sup>采用糠醛作萃取剂对 DMC—甲醇二  
元共沸物进行分离, 在质量比糠醛和甲醇为 6.47:1  
时, 得到纯度为 99.7% 的 DMC 产品, 且回收的糠  
醛经多次使用, 仍有很好的萃取效果。李光兴  
等<sup>[34]</sup>经研究发明了一种提高碳酸二甲酯分离纯  
度的方法。该方法对碳酸二甲酯—甲醇—水三元物  
系采用脱水塔、萃取塔、碳酸二甲酯精馏塔三塔萃  
取精馏工艺, 生产的 DMC 纯度大于等于 99.5%。

华东理工大学化工系潘鹤林等<sup>[35]</sup>采用萃取精  
馏法对甲醇—碳酸二甲酯二元恒沸物进行了分离,  
比较了糠醛、醋酸丁酯、草酸二甲酯, 自制萃取剂  
A (一种带支链的性质稳定的烃类化合物) 作为萃  
取剂的萃取效果。结果表明溶剂 A 分离甲醇—  
DMC 二元恒沸物的效果较好, 而且萃取精馏夹带

损失的 DMC 少。该文还研究了萃取剂的配比和回  
流比对分离性能的影响, 确定了适宜的萃取剂配比  
和萃取精馏回流比; 考察了萃取剂的回收和循环使  
用对分离性能的影响, 结果表明萃取剂循环次数对  
分离无影响。

### 3 结束语

碳酸二甲酯作为一种多用途的清洁化工原料,  
已越来越为世人所认识, 对其需求量也日益增长。  
因此, 深入开展其合成和分离工艺的研究工作, 尽  
快开发出一种更先进更切实可行的工艺, 以满足对  
DMC 的需求, 意义重大。

### 参考文献:

- [1] 向兴源, 冉迎玖, 向华, 等. 碳酸二甲酯生产与应用中的清洁  
性 [J]. 天然气化工, 1999, 24 (3): 35—39.
- [2] 闫慧芳, 李好管. 碳酸二甲酯 (DMC) 生产、技术进展及应  
用开发 [J]. 煤化工, 2001, 4: 7.
- [3] 章君, 毕景波, 陈新钢. 碳酸二甲酯的生产和应用进展 [J].  
应用科技, 2000, 27 (8): 30.
- [4] 汪玉同, 王宗科. 碳酸二甲酯的生产及应用 [J]. 大庆石油  
学院学报, 2002, 26 (2): 35.
- [5] 方云进, 肖文德. 绿色工艺的原料——碳酸二甲酯 [J]. 化  
学通报, 2002, 9: 19.
- [6] 梅文彪, 殷芳喜. 加压分离甲醇与碳酸二甲酯共沸物的新技  
术研究 [J]. 安徽化工, 2001, (109): 2—3.
- [7] Shah V M, Reak J J, Bartels C R, et al. Membrane Process for  
Separation of Organic Liquids [P]. EP: 0423949, 1991—04—  
24.
- [8] Won Wooyoung, Feng Xianshe, Lawless Darren. Pervaporation  
with Chitosan Membranes: Separation of Dimethyl Carbonate/  
methanol/water Mixtures [J]. Journal of Membrane Science,  
2002, 209 (2): 142—145.
- [9] 陈兵, 李光兴, 郑宇印. 碳酸二甲酯—甲醇体系汽液平衡数据  
的测定及关联 [J]. 高校化学工程学报, 1997, 2 (11): 193  
—196.
- [10] Keigo N, Shinichi Y, Shuji T. Purification of Dimethyl Carbon-  
ate [P]. EP: 0501374, 1992—09—02.
- [11] Koga Kunio. Separation of Dimethyl Carbonate [P]. JP 平:  
2212456, 1990—08—23.
- [12] 徐新, 罗国华, 李汝雄. 碳酸二甲酯 (DMC) + 乙醇 + 水及  
DMC + 环己烷 + 甲醇三元系液液平衡的研究 [J]. 石油化工  
高等学校学报, 2001, 14 (4): 48.
- [13] 马新宾, 李振花, 王保伟, 等. 碳酸二甲酯—草酸二甲酯二  
元常压汽液相平衡 [J]. 高校化学工程学报, 2001, 15 (3):  
254.
- [14] 马新宾, 李振花, 夏清, 等. 草酸二甲酯对甲醇—碳酸二甲  
酯二元物系汽液平衡的影响 [J]. 石油化工, 2001, 30 (9):  
698.

- [15] 张立庆, 孙素敏. 甲醇和碳酸二甲酯共沸物体系汽液平衡的计算 [J]. 武汉理工大学学报, 2001, 23 (4): 8.
- [16] 张立庆, 朱仙良, 朱鸣航. 碳酸二甲酯—甲醇二元体系汽液平衡数据的推算与关联 [J]. 计算机与应用化学, 2001, 18 (3): 285.
- [17] Rodríguez A, Canosa J, Dominguez 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 Equilibria, 2002, 201 (1): 30.
- [18] Rodríguez A, Canosa J, Dominguez A, et al. Isobaric Vapour—liquid Equilibria of Dimethyl Carbonate with Alkanes and Cyclohexane at 101.3 kPa [J]. Fluid Phase Equilibria, 2002, 198 (1): 59—62.
- [19] Rodríguez A, Canosa J, Tojo J. Physical Properties of Binary Mixtures (dimethyl carbonate+alcohols) at Several Temperatures [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2001, 46 (6): 1476.
- [20] Pardo Jose M, Gonzalez—Salgado Diego, Tovar Clara A, et al. Comparative Study of the Thermodynamic Behaviour of the Binary Mixtures Dimethyl Carbonate+ (benzene, n—heptane, cyclohexane or toluene) [J]. Canadian Journal of Chemistry, 2002, 80 (4): 38—41.
- [21] Choe Jaehoon, Song Kwang Ho. Liquid—liquid Equilibrium for the Ternary Systems Nonane+Dimethyl Carbonate+Methanol and Decane+Dimethyl Carbonate+Methanol at 298.15 K [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2002, 47 (5): 25—28.
- [22] 张立庆, 朱鸣航. 基于 UNIFAC 模型的碳酸二甲酯—甲醇—恒沸剂三元体系汽液平衡数据的推算 [J]. 计算机与应用化学, 2002, 19 (3): 371.
- [23] 张立庆, 丁江浩, 陈建刚. 碳酸二甲酯—甲醇—正庚烷三元体系的汽液平衡研究 [J]. 天然气化工: C1 化学与化工, 2003, 28 (2): 56.
- [24] 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, 21 (1): 4—6.
- [25] 张立庆, 王治平, 姜玄珍, 等. 优化分离甲醇和碳酸二甲酯共沸物 [J]. 武汉工业大学学报, 1997, 19 (3): 38—41.
- [26] 李光兴, 熊国玺. 碳酸二甲酯—甲醇二元共沸物的分离方法 [J]. 湖北化工, 2000, 5: 4.
- [27] Harano Yoshiyuki. Separation of Dimethyl Carbonate [P]. JP 昭: 63205101, 1988—08—24.
- [28] 张立庆, 孙素敏, 姜玄珍, 等. 萃取精馏分离甲醇和与碳酸二甲酯共沸物的最优化研究 [J]. 精细石油化工, 1999, 7: 61—63.
- [29] Shi Y H, Li W Q, Tu J L. Vapor—Liquid Equilibria for Dimethyl Carbonate—n—Butyl Acetate Binary System at 101.325 kPa [J]. Chinese J Chem Eng, 1999, 7 (1): 83.
- [30] 施云海, 张岩, 涂晋林. 甲醇与碳酸二甲酯恒沸物的萃取精馏分离 [J]. 高校化学工程学报, 1999, 13 (3): 211—216.
- [31] GB 1212172. 一种甲醇和碳酸二甲酯共沸物的分离方法 [S].
- [32] GB 1210850. 采用规整填料塔分离碳酸二甲酯共沸体系的方法 [S].
- [33] GB 12046450. 一种提高碳酸二甲酯分离纯度的方法 [S].
- [34] 李光兴, 熊国玺. 糠醛萃取精馏分离甲醇—碳酸二甲酯二元共沸物研究 [J]. 化学工程, 2000, 28 (4): 12.
- [35] 潘鹤林, 田恒水, 于水. 萃取精馏分离甲醇—碳酸二甲酯二元恒沸物 [J]. 华东理工大学学报, 1998, 24 (4): 389—392.

## Development in Separation of Dimethyl Carbonate—methanol Azeotrope

HAN Ping—fang, LI Yang, WANG Yan—ru

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

**Abstract:** Dimethyl carbonate (DMC), called a cornerstone of organic synthesis and green chemical, was one of the most important and the best prospect chemicals in chemical industry. Recent development in the separation of dimethyl carbonate and methanol binary azeotropic mixture was introduced and summarized, especially for extractive distillation and azeotropic distillation processes. The research progress for the vapor—liquid equilibrium of the system was reviewed.

**Key words:** dimethyl carbonate (DMC); methanol; azeotrope; separation