

分类号: TQ421



吕梁学院

LULIANG UNIVERSITY

密 级: \_\_\_\_\_

# 毕业设计说明书

题    目: 年 1 万吨碳酸二甲酯车间  
的工艺设计

系    别: 化学化工系

专业年级: 化学工程与工艺 2013 级

姓    名: 高 翔

学    号: 20130707135

指导教师: 高文强 硕士

2017 年 06 月 10 日



## 原创性声明

本人郑重声明：本人所呈交的毕业设计，是在指导老师的指导下独立进行研究所取得的成果。毕业设计中凡引用他人已经发表或未发表的成果、数据、观点等，均已明确注明出处。除文中已经注明引用的内容外，不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的科研成果。对本文的研究成果做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。

本声明的法律责任由本人承担。

设计作者签名：

日 期：

## 关于毕业设计使用授权的声明

本人在指导老师指导下所完成的设计及相关的资料（包括图纸、试验记录、原始数据、实物照片、图片、录音带、设计手稿等），知识产权归属吕梁学院。本人完全了解吕梁学院有关保存、使用毕业设计的规定，同意学校保存或向国家有关部门或机构送交设计的纸质版和电子版，允许设计被查阅和借阅；本人授权吕梁学院可以将本毕业设计的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用任何复制手段保存和汇编本毕业设计。如果发表相关成果，一定征得指导教师同意，且第一署名单位为吕梁学院。本人离校后使用毕业设计或与该设计直接相关的学术论文或成果时，第一署名单位仍然为吕梁学院。

设计作者签名：

日 期：

指导老师签名：

日 期：

## 摘 要

本论文进行的是年 1 万吨碳酸二甲酯车间的工艺设计，碳酸二甲酯被认为是新近崛起的极具发展前景的绿色化工产品，在溶剂、汽油柴油添加剂、锂离子电解液以及化学合成等领域的应用。碳酸二甲酯的发展将对我国的煤化工、甲醇化工起到巨大的推动作用。因此，该选题有很高的研究价值和商业价值。

本设计采用尿素直接醇解工艺制备碳酸二甲酯，反应过程分为两步，尿素与甲醇反应生成氨基甲酸酯，氨基甲酸酯与甲醇反应生成碳酸二甲酯，分别采用第一反应器和催化精馏反应塔设备实现反应过程。产物分离分别经过膜分离、氨分离塔、萃取精馏塔、碳酸二甲酯塔得到合格的产品，产物分离中的氨基甲酸酯塔和邻二甲苯塔分别为中间产物回收和萃取剂回收操作。

本设计说明书对年 1 万吨碳酸二甲酯生产工艺流程进行详细而充分的组织与优化设计，对所设计的工业化工艺装置进行了工艺流程简述。根据物料衡算数据，进行了非标设备的工艺尺寸设计计算及标准设备的选型。设计所得成果主要有年 1 万吨碳酸二甲酯车间的生产工艺设计说明书、带控制点工艺流程图和主要设备装配总图等。

**关键词：**碳酸二甲酯；合成；工艺流程图；说明书

## Abstract

This Project is technology design for capacity of 10000 ton dimethyl carbonate product annually. Dimethyl carbonate is a kind of green chemical products recent rise very promising. Application in areas such as solvent, gasoline additive, diesel fuel additive and chemical synthesis.

The designed technological route is direct alcoholysis of urea. The reaction process is divided into two steps: the carbamate is synthesized by urea and methanol firstly and then carbamate reacts with methanol to dimethyl carbonate. Which process was achieved by first reactor and catalytic-distillation tower. The product of dimethyl carbonate gets from series of separation tower of extractive, distillation tower of dimethyl carbonate. Meanwhile, the distillation tower of carbamate aims to recollect carbamate and distillation tower of p-xylene to extractor.

The optimized production process of 10000 tons annual of dimethyl carbonate technical was designed in detail, and industrialization process was illuminated. Based on the data of the material balance, the device sizes of non-standard were calculated and designed and types of standard equipment were selected. The achievements of design mainly had 10000 tons annual of dimethyl carbonate technical material process design specification, process flow chart with control points, equipment layout etc.

**Key Words:** dimethyl carbonate; process flow chart with control points; specification

# 目录

第 1 章	前 言	1
1.1	项目背景	1
1.2	用途	1
1.3	市场情况	1
第 2 章	工艺方案的选择	3
2.1	生产方法	3
2.1.1	光气法	3
2.1.2	酯交换法	3
2.1.3	甲醇氧化羰基法	4
2.1.4	甲醇液相氧化羰基化法	4
2.1.5	尿素醇解法	5
2.2	工艺流程综述	6
第 3 章	物料衡算	9
3.1	工艺流程方块图	9
3.2	化学反应方程式	9
3.3	计算依据	9
3.4	反应精馏塔物料衡算	11
	(1) 流程示意图	11
第 4 章	热量衡算	13
4.1	热量衡算的目的	13
4.2	热量衡算的依据	13
4.3	各物质热力学参数 (标况下)	13
4.4	反应精馏塔热量衡算	13
第 5 章	设备计算及选型	17
5.1	设计范围	17
5.2	非标准设备选型	17

5.2.1 反应精馏塔.....	17
第 6 章 车间布置设计.....	19
6.1 布置原则.....	19
6.2 安全措施.....	19
参考文献.....	21
致 谢.....	23



# 第1章 前言

## 1.1 项目背景

碳酸二甲酯具有无毒、蒸发速度快的特点，且与其它溶剂有很好的相溶性。西欧已把它列为非毒化学品，大力开发它作为溶剂方面的应用，如作为油漆、涂料的溶剂、高能电池用溶剂、制胶水用胶粘剂、医疗生产用溶媒等，也可用作喷雾剂。以它为原料生产下游产品，副产物可以得到循环利用，满足化工清洁生产要求。由于DMC分子结构中含有甲基，羰基等多种官能团，因而具有很高的化学反应活性。近年来，对它的衍生物进行的研究开发工作已取得了突破性进展，使DMC的应用领域不断扩大并逐层渗透。从一方面来说，DMC主要用于替代对健康与环境有高度危害的光气和硫酸二甲酯等化学原料进行羰基化、甲基化、甲酯化和酯交换等化学反应。另一方面，以DMC为原料可以制备出多种附加值极高的精细化学品，这在医药、农药、化学试剂、染料、食品增香剂、电子化学品等领域获得广泛应用，现已发展成一类以DMC为原料的化工清洁生产新技术。除此之外，DMC作为溶媒、溶剂、和汽油添加剂也正在步入实用化生产中。综上所述，DMC被誉为21世纪有机合成的一个“新基块”。

## 1.2 用途

碳酸二甲酯（DMC）这种用途广泛的有机产品，既可取代光气、硫酸二甲酯等剧毒试剂，也可凭借其独特的化学性质合成许多新的衍生产品。具有广阔的市场前景，并属于环保型绿色甲酯。受到国内外广泛关注。其可用于制备西维因苯、甲醚、氟派酸、环丙杀星、呋喃丹等多种农药、医药产品。还可用于制备光电子材料、粘合剂、润滑油、基衬等多种产品。碳酸二甲酯可作为无铅汽油添加剂，将其加入油品中可提高辛烷值并降低尾气中NO和CO的排放量。碳酸二甲酯本身无毒无味，能与其它有机物混溶。在油漆、喷雾剂等方面有很大的市场潜力。国内以碳酸二甲酯为原料已能生产近20种医药产品。近年来，美国已提出用DMC逐步替代MTBE作为汽油添加剂，碳酸二甲酯被我国列入国家九五重点开发的50个精细化工产品范围。

## 1.3 市场情况

DMC的研究开发过程大致经历了四个阶段。最初阶段是20世纪20年代，由Hood Mundor用光气和甲醇合成了DMC，以后又改进为由光气和甲醇钠反应合成DMC。这一阶段的合成只能维持小规模工业化生产，而且这些制备方法需用光气，操作安全要

求高,原料剧毒、工艺复杂、腐蚀设备、污染环境,已经逐步被淘汰。第二阶段是Ugo Romano在长期研究羰基化的基础上,于1979年研究成功由CO、O<sub>2</sub>和甲醇液相羰基化生产DMC的技术,20世纪80年代中期,意大利ENI公司首先实现工业化。这一时期DMC合成技术和应用研究逐步深入,是DMC研究的重要阶段。第三阶段是20世纪80年代末到90年代初的大力发展阶段。这一阶段各大公司纷纷推出了自己的羰基化、酯交换等非光气法DMC生产技术和研究成果。第四阶段是进入21世纪,酯交换法大力发展,大吨位的装置在国内外一套接一套投产,下一阶段将是酯交换法原料路线多元化发展阶段。

我国 DMC 产品开发始于 20 世纪 80 年代初期,早期生产工艺均为光气化法,装置规模一般都为 300-500 吨/年,生产技术基本上都是企业自主开发的。90 年代以后,各大高校和科研院所相继对非光气法 DMC 生产工艺进行了开发研究。通过 20 多年的研究和实践,我国 DMC 的生产工艺有了较大的改进。2003 年山东泰丰矿业集团有限公司在国内首先建设一套设计能力为 10000 吨/年的碳酸二甲酯生产装置,到 2007 年生产能力已达 14000 吨/年,各项技术经济指标均达到甚至超过设计指标,由于产品质量十分稳定,受到国内外客商的青睐。2007 年,光气法 DMC 生产装置全部停产;液相氧化羰基化工艺得到初步应用,形成 4000 吨/年的工业化生产装置;尿素法也已实现工业化生产,装置规模为 5000 吨/年;酯交换法工艺得到大规模的发展,产能之和约占总量的 90%以上,已经成为我国 DMC 生产的主流工艺。

国内目前有 30 余家企业将碳酸二甲酯列入中长期发展规划,年产总量为 30 万吨以上。预计 2020 年将形成 150 万吨/年产能,如采用酯交换法生产碳酸二甲酯工艺,则可联产 126 万吨/年丙(乙)二醇,同时可将 73 万吨 CO<sub>2</sub>变废为宝,实现节能减排。国内最大的 DMC 生产企业是山东石大胜华化工股份有限公司,年产能约为 3.6 万吨/年。其次是河北新朝阳化工股份有限公司、铜陵金泰化工实业有限责任公司、东营市海科新源化工有限责任公司、锦西炼油化工总厂华亿实业总公司等。2007 年,国内主要碳酸二甲酯生产厂家产量总和大约在 12.6 万吨/年左右。

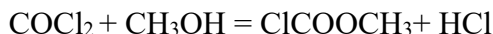
## 第2章 工艺方案的选择

### 2.1 生产方法

目前国内外生产碳酸二甲酯的方法主要有光气法、酯交换法、甲醇氧化羰基法、甲醇液相氧化羰基化法、甲醇气相氧化羰基化法等。

#### 2.1.1 光气法

传统的DMC生产方法是以甲醇与光气，碱反应制取DMC，反应物经中和，洗涤和蒸馏而制得。该工艺为高压液相反应，腐蚀性大，产率低，设备费用高。其化学反应式如下：

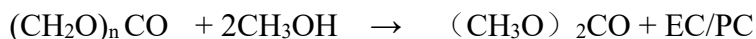
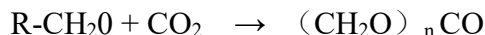


反应分两步进行：①甲醇和光气在低温(0~10℃)下进行液相反应，脱除释放出的HCl并加以回收；②氯甲酸甲酯与补充的甲醇反应，速度较慢且在较高温度下进行，用叔胺或通过冷碱液一起搅拌可加速反应进行。碱液一起搅拌可加速反应进行。该法DMC总收率约为80% (mol)。由于该工艺采用剧毒的光气，消耗大量的烧碱，生产中的副产物腐蚀严重，因此已逐步被淘汰。

#### 2.1.2 酯交换法

酯交换法又称为酯基转移法。工艺分两步进行第一步是环氧丙烷与二氧化碳作用先合成碳酸乙烯酯或碳酸丙烯酯；第二步以甲醇和碳酸乙烯酯或碳酸丙烯酯为原料，在不同的条件下，制得碳酸二甲酯。酯基转移法，是近年来合成DMC发展较快的一种方法。可以硫酸二甲酯（DMS），碳酸乙烯酯（EC）或碳酸丙烯酯（PC）与甲醇进行酯交换生产DMC。但是DMC有剧毒，污染环境且产品收率低，无工业化意义。因此主要采用碳酸乙烯酯（EC）或碳酸丙烯酯（PC）酯交换工艺生产。

DMC的反应方程式：



近年英国Shell公司开发了以环氧丙烷为原料生产DMC并以DMC为原料生产聚碳酸酯的新工艺，该工艺可以明显降低投资和操作费用。虽然酯交换法产品收率高，反应条件比较温和，但是在我国由于目前碳酸乙（丙）烯酯的产量还很小，原料不容

易得到，产品成本高，要采取此法必须同时发展乙（丙）烯酯才可以。

酯交换工艺用于大规模装置有明显优势，尤其是靠近石油化工厂建厂。此外，这一工艺的副产品也是重要的化工原料。此工艺主要受限于原料的来源，受地域限制。

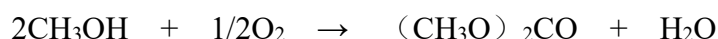
### 2.1.3 甲醇氧化羰基法

甲醇氧化羰基法是以一氧化碳、氧气和甲醇为原料，在催化剂的作用下直接合成碳酸二甲酯。此法原料容易得到，原料廉价，毒性小，产品质量好，但生产成本低，系统腐蚀性强，设备材质要求高。与光气化生产工艺相比，氧化羰基化法规模大，单位投资低，环境污染小，生产安全性高，产品成本也比较低，是目前发达国家的主要生产方法。该工艺的关键是选择合适的催化体系。

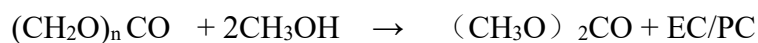
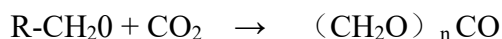
### 2.1.4 甲醇液相氧化羰基化法

ENI 法  $\text{CuCl}$  是一种优良的甲醇液相氧化羰基化合成 DMC 催化剂，但是该催化剂与反应物之间形成多相催化体系，降低了反应效率；此外催化剂中氯离子流失会引起活性下降以及对设备的严重腐蚀。而  $\text{Cu(II)}$  相对  $\text{Cu(I)}$  在甲醇中的溶解性较好，但是活性和选择较差，将其与可溶性高分子化合物配合改进。

甲醇液相氧化羰基化法：设备腐蚀和催化剂分离回收困难等特点，原料便宜，控制了氧气浓度在爆炸极限以下，实现工业化生产。甲醇气相氧化羰基化法存在工艺复杂，副产物草酸二甲酯易堵管路等等问题目前是各大工业国家重点研究开发的技术路线。



甲醇液相氧化羰基化法：加入助剂和载体的方式进一步开发性能更好的催化剂，并提高催化剂的活性和选择性，延长催化剂的使用寿命，减少腐蚀性。液相法是由 ENI 公司率先工业化，采用多项催化剂淤浆反应器。将甲醇和白色粉状  $\text{CuCl}$  催化剂加入高压反应釜，加热搅拌，通入一氧化碳和氧气，甲醇发生氧化羰基化反应生成碳酸二甲酯，由于催化剂在反应体系中成泥浆状，故称之液相泥浆法。甲醇在催化剂的作用下，通过两步生成碳酸二甲酯：



氯化亚铜被氧化  $\text{Cu}(\text{OCH}_3)\text{Cl}$ ，反应比较容易实现，反应活性和选择均较高。对甲醇和金属氯化盐的反应研究表明，反应活性和选择性均较好，这是  $\text{CuCl}$  作为甲醇

氧化碳基化制备 DMC 优选催化剂的基础。而第二步反应较难,需要较高的 CO 分压,通常反应在 80-120℃,和 2-4Mpat 条件下进行,虽然已经工业化,但是仍然存在催化剂对设备腐蚀性和寿命短等缺点。为了克服这些缺点,通过加入助剂和配位题等方式进行改进,让铜系催化剂的活性和稳定性提高,腐蚀性降低。

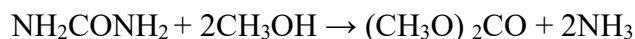
我国目前主要的碳酸二甲酯的生产企业及使用的工艺路线、生产能力具体见下表。国内目前总的生产能力约为 60Kt/a。甲醇液相氧化碳基法:采用氯化亚铜催化剂及管式反应器循环工艺,甲醇既是反应物又是溶剂,分为氧化和还原两步进行。第一步,氯化铜,甲醇和氧气反应生产甲氧基氯化铜;第二步,甲氧基氯化铜被还原生产 DMC,并再生氯化亚铜。反应温度大 120 摄氏度,压力 2.5Mpa。DMC 选择性以 CO 计为 89.1%-90.6%,以甲醇计为 98%。

### 2.1.5 尿素醇解法

尿素醇解法制备DMC是在国内外刚刚引起关注的一种新方法,成为研究热点。尿素醇解法以来源广泛、价格低廉的尿素和甲醇作基本原料,具有原料价廉易得、工艺简单和反应产生的氨气可以回收利用等优点,并且反应过程无水生成,避免了甲醇水复杂体系的分离问题,使后续分离提纯简单化,节省投资,尤其对现有化肥厂开发下游产品具有吸引力,具有广阔的开发前景。尿素醇解制备碳酸二甲酯的合成反应过程一致认为分两步进行的。由尿素出发合成碳酸二甲酯主要有以下三条工艺路线:

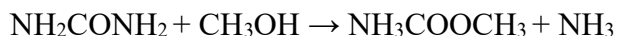
#### (1) 直接尿素醇解法合成碳酸二甲酯

尿素直接醇解制备碳酸二甲酯的反应方程式如下:



实际上分两步进行,尿素首先醇解为氨基甲酸甲酯、然后再进一步醇解为碳酸二甲酯。

具体反应为:



一定的反应温度和压力条件下,尿素先与一分子的醇反应生成氨基甲酸酯类化合物。然后生成的氨基甲酸酯类化合物再与另一分子的醇在以有机锡催化剂存在时反应生成碳酸二酯类化合物。两步反应的醇可以相同也可以不同。控制氨基甲酸酯与第二步反应醇的摩尔比在 2:1~10:1 之间,控制反应体系中碳酸二酯类化合物质量百分含

量在 1%-3%之间。该反应工艺中尿素的转化率较高,选择性也较好,显示了较好的用前景,具有较强的竞争力。

### (2) 尿素—碳酸丙烯酯 (或碳酸乙烯酯)—碳酸二甲酯路线

该路线分两步进行,尿素与丙二醇反应制备碳酸丙烯酯,碳酸丙烯酯再与甲醇反应制备碳酸二甲酯。碳酸丙烯酯与甲醇酯交换制备碳酸二甲酯是比较成熟的工艺,其中碳酸丙烯酯多采用二氧化碳与环氧丙烷环加成反应合成。

孙予罕等在专利中公开将丙二醇或乙二醇与尿素的物质的量比为 100: 1, 固体碱催化剂与尿素的物质的量比为 0.001 加入反应器, 反应温度 100~200℃, 在真空度为 6.67-70 KPa 或在鼓氮条件下进行, 反应时间为 0.5-20 h, 以氧化锌为催化剂, 反应温度为 105℃ 氮气流速为 10 mL/min, 反应时间 20h 时, 丙二醇的转化率为 65.28%, 碳酸丙烯酯以尿素计算的收率为 99.55%。

### (3) 尿素—二苯基脲—苯氨基甲酸甲酯—碳酸二甲酯路线

这条路线是由三个连续反应组成, 中间产物二苯基脲与苯氨基甲酸甲酯都是重要的化工产品, 该反应历程分三步进行, 反应方程式如下:



工艺过程为:第一步将尿素投入玻璃反应釜中, 再加入盐酸、水、苯胺, 搅拌, 待温度升到 104℃ 时开始回流 1 h, 再升温至 106℃, 反应 3h, 然后加盐酸保温搅拌 45 min, 反应完毕过滤水洗, 干燥得产品。不使用水作溶剂, 直接由尿素与苯胺制备二苯基脲,  $n(\text{苯胺})/n(\text{尿素})=8$ , 反应时间为 4h 时, 高效液相色谱检测 N, N-二苯基脲的收率为 99.5%。第二步为高压反应, Chen 等在  $n(\text{甲醇})/n(\text{二苯基脲})=12.5$ 、反应温度 160℃、反应时间为 3 h, HPLC 检测 DPU 的转化率达到 99.6%, 苯氨基甲酸甲酯的选择性为 99.4%。第三步反应实际上是苯氨基甲酸甲酯的歧化反应, 可以使用的催化剂很多, 主要包括碱金属、碱金属化合物, 钽和锆的化合物以及锌、钙、锡、铅的化合物等, 但催化剂的活性差别很大。以  $\text{Pb}(\text{AC})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  的催化效果最好, 反应温度 180℃, 反应时间 3.5 h, 苯氨基甲酸甲酯的转化率为 87.30%, DMC 的选择性为 85.2%。

## 2.2 工艺流程综述

我国目前DMC的工业合成方法仍然是光气法和酯交换法为主<sup>10</sup>, 但不符合环保

的要求,而且也不经济,加上我国的DMC生产能力远远不能满足市场需要,大部分依赖进口,国家为此每年需花费大量外汇。随着环保的需要,DMC需求越来越多,对其进行开发研究,市场前景看好。

目前正被广泛关注的CO气相氧化羰基化法(一步法)、CO<sub>2</sub>直接合成法和尿素醇解法将成为合成DMC的主要方法。由于CO液相氧化羰基化法和气相两步法的工艺已成功工业化生产,CO气相氧化羰基化的一步法可能会首先取得突破。CO<sub>2</sub>直接合成法的前景最被看好,无论从经济、技术和环保等方面,该合成路线均具有一定的优势。尿素醇解法的最明显的优势是反应过程没有水生成,省去后续的DMC、甲醇和水共沸体系的分离,是最经济的生产方法。上述3种方法虽都存在很多需要解决的问题,但从出于经济和原料的考虑有望替代现有的酯交换法生产工艺。

尿素醇解法的原料尿素和甲醇的生产工艺国内已经很成熟,产量大,所以原料来源广且价廉,尿素生产中利用了CO<sub>2</sub>可以减少温室效应,因此我们选择尿素醇解法作为本厂合成碳酸二甲酯的工艺方案。

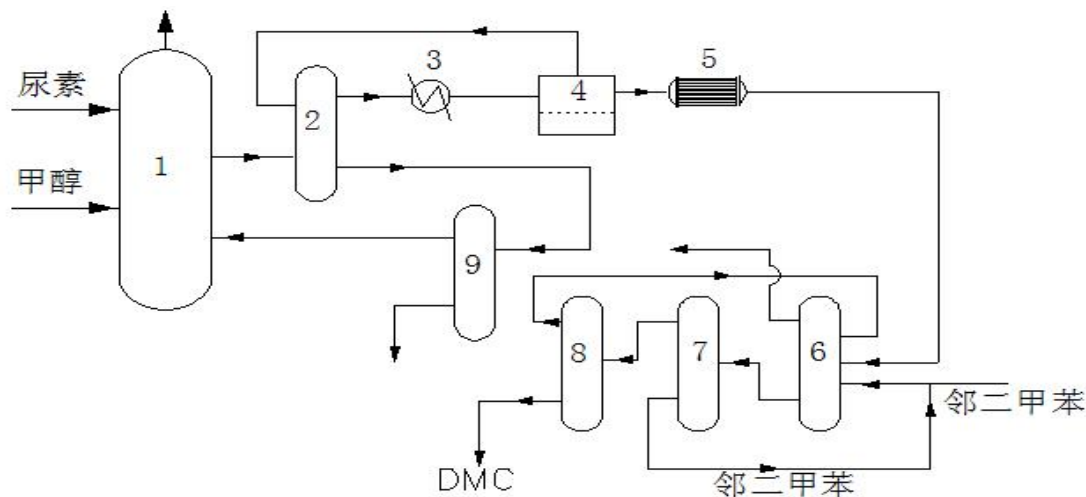
采用这种方法的直接好处就是生产过程中避免了水的产生,从而减低了分离的难度,因为水、甲醇和碳酸二甲酯容易形成恒沸物,从而使一般的精馏方法不能高纯度的分离而得到产品碳酸二甲酯,必须采用其他的方法来获得比较纯净的产物。采用其它的方法都不可避免的有水的产生。另外,利用尿素和甲醇来进行反应,原料易得而且价格比较便宜,成本较低。此套流程可谓是物尽其用,有较好的经济效益,符合环保要求。





## 第 3 章 物料衡算

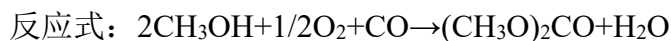
### 3.1 工艺流程方块图



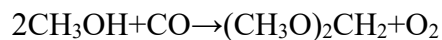
1-反应精馏塔；2-共沸精馏塔；3-换热器；4-膜分离器；5-冷凝器；

6-萃取精馏塔；7-萃取剂回收塔；8-DMC 精制塔；9-甲醇精制塔。

### 3.2 化学反应方程式



此反应还伴随着副反应生成如下反应：



### 3.3 计算依据

(1) 生产能力：年产 1 万吨碳酸二甲酯

按工作日为 300 天每年来计算

$$\text{日产量} = \frac{10000}{300} = 33 \text{ 吨}$$

(2) 相关物性数据

表 3.1 物性数据表

原料名称	配比	分子量	熔点 °C	沸点 °C	密度 g/cm <sup>3</sup>
甲醇	0.9	32.4	-97.8	64.8	0.79

续表 3.1 物性数据表

原料名称	配比	分子量	熔点 °C	沸点 °C	密度 g/cm <sup>3</sup>
氮气		28	-210	-195.8	1.25
氧气	1.0	32	-218	-183	1.429
水		16	0	99.975	1.226
一氧化碳	1.6	30.1	-207	-191.5	1.25
碳酸二甲酯		90.0779	4	90.1	1.069

注：以日产量为基准

(3) 其他数据：

物料比：甲醇：一氧化碳：氧气=0.9：1.6：1.0（摩尔比）

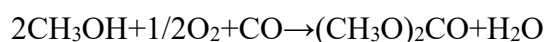
损耗率：0.5%

一年实际生产碳酸二甲酯量=10000×（1+0.5%）=10050 吨

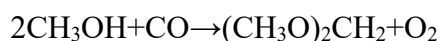
单位时间内生产碳酸二甲酯量：W=10050×10<sup>3</sup>÷8000=1256.25 kg/h

$$n=1256.25\div90.08=13.95 \text{ kmol/h}$$

反应式：



此反应还伴随着副反应生成如下反应：



根据甲醇的转换率为 80%，DMC 的选择性为 80%，甲醇的相对分子量为 32.4 一氧化碳的相对分子量为 30.1，氧气的相对分子量为 32，以甲醇为标准计算，三种原料的进料比为 0.9：1.6：1.0，则：

CH<sub>3</sub>OH 的进料量

$$n_1 = 13.95\div0.8\div0.8\times2 = 43.59 \text{ kmol/h}$$

$$F_1 = 43.59\times32.04 = 396.74 \text{ kg/h}$$

CO 的进料量

$$n_2 = 43.59\times1.6/0.9 = 77.49 \text{ kmol/h}$$

$$F_2 = 77.49\times30.01 = 2356.57 \text{ kg/h}$$

O<sub>2</sub> 的进料量

$$n_3 = 43.59 \times 1/0.9 = 48.43 \text{ kmol/h}$$

$$F_3 = 48.43 \times 32 = 1549.87 \text{ kg/h}$$

为了防止爆炸，氮气的取值范围应大于 202.67%，故本设计  $N_2$  的进料选择为 211.13kmol/h。

各物料出料口流量

DMC 的流量

$$n_4 = 13.95 \text{ kmol/h} \quad F_4 = 13.95 \times 90.08 = 1256.62 \text{ kg/h}$$

水的流量

$$n_5 = 13.95 \text{ kmol/h} \quad F_5 = 251.24 \text{ kg/h}$$

甲缩醛的流量

$$n_6 = 3.49 \text{ kmol/h} \quad F_6 = 256.27 \text{ kg/h}$$

氧气的流量

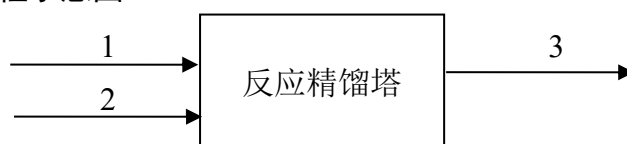
$$n_7 = 3.49 \text{ kmol/h} \quad F_7 = 111.68 \text{ kg/h}$$

表 3.2 物料衡算

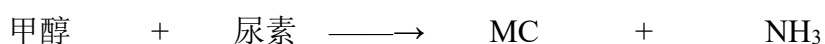
输入			输出		
物料名称	kmol/h	kg/h	物料名称	kmol/h	kg/h
原料甲醇	43.59	396.74	碳酸二甲酯	13.15	1256.62
CO	77.49	2356.57	甲缩醛	13.95	251.24
O <sub>2</sub>	48.43	1549.87	H <sub>2</sub> O	3.49	256.27
保护气 N <sub>2</sub>	211.13		O <sub>2</sub>	3.49	111.68

### 3.4 反应精馏塔物料衡算

#### (1) 流程示意图



#### (2) 反应式:



#### (3) 计算过程:

$$\text{甲醇} = (15452.9 - 3863.230.95) \times 32.04/1000 = 377.522 \text{ 吨}$$

$$\text{尿素} = 3863.23 \times 60.06 \times 0.05 / 1000 = 11.60 \text{ 吨}$$

$$\text{MC} = 3863.23 \times 0.95 \times 0.98 \times 75.07 / 1000 = 270.002 \text{ 吨}$$

$$\text{NH}_3 = 3863.23 \times 0.95 \times 0.98 \times 17 / 1000 = 61 \text{ 吨}$$

MC 反应釜温度设定为 60-70 度，压力为常压，反应结束后降至常温，因此气态甲醇的含量可以忽略。

#### (4) 物料衡算一览表

表 3.3 反应精馏塔物料衡算一览表

组分	进料（流股 1）		进料（流股 2）		出料（流股 3）	
	kmol/d	%（mol）	kmol/d	%（mol）	kmol/d	%（mol）
甲醇	15452.9	50			377.522	22.2
尿素	3863.23	50			11.60	22.2
NH <sub>3</sub>			3863.23	100	61	3.7
MC			3863.23		270.002	5.3
总计		100		100		100

## 第 4 章 热量衡算

### 4.1 热量衡算的目的

热量衡算的主要目的是为了确定设备的热负荷，根据设备热负荷的大小、所处理物料的性质及工艺要求在选择传热面积的型式、计算传热面积、确定设备的主要工艺尺寸。

### 4.2 热量衡算的依据

热量衡算的主要依据是能量守恒定律，以车间物料衡算的结果为基础进行的，所以车间物料衡算表是进行车间热量衡算的首要条件。

### 4.3 各物质热力学参数（标况下）

表 4.1 物质的热力学参数

	30℃	30℃ (g)	40℃	115℃	115℃ (g)	130℃
甲醇	82.15	44.32	84.31	106.45	50.74	51.96
CO	29.14	29.14	29.15			29.35
O <sub>2</sub>	29.37		29.42			30.10
DMC			170.43	182.49	121.73	125.16
水	75.32		75.24	76.41	34.15	34.27
甲缩醛	162.61	113.30	164.99	187.3	113.30	117.07
CO <sub>2</sub>	37.49	37.49	37.99			41.76

标准状态下各物质生成焓：

$$\Delta H_{f, DMC}^{\theta} = -5070.09 \text{ kJ/kmol}$$

$$\Delta H_{f, H_2O}^{\theta} = -241.81 \text{ kJ/kmol}$$

$$\Delta H_{f, \text{甲缩醛}}^{\theta} = -348.21 \text{ kJ/kmol}$$

$$\Delta H_{f, CO_2}^{\theta} = -393.51 \text{ kJ/kmol}$$

$$\Delta H_{f, \text{甲醇}}^{\theta} = -200.94 \text{ kJ/kmol}$$

各物质在 115℃ 时候的气化焓：

$$r(\text{CH}_3\text{OH}) = 3.11 \times 10^7 \text{ J/kmol}$$

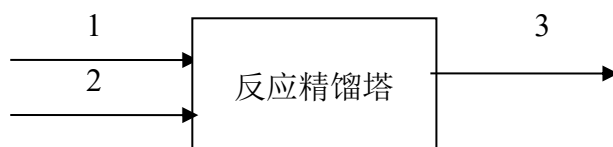
$$r(\text{H}_2\text{O}) = 4.01 \times 10^7 \text{ J/kmol}$$

$$r(\text{DMC}) = 3.20 \times 10^7 \text{ J/kmol}$$

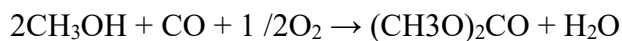
$$r(\text{甲缩醛}) = 2.23 \times 10^7 \text{ J/kmol}$$

### 4.4 反应精馏塔热量衡算

#### (1) 流程示意图



计算过程:



$$\begin{aligned}\Delta H_{f, \text{未反应}}^{\theta} &= \Delta H_{f, \text{H}_2\text{O}}^{\theta} + \Delta H_{f, \text{DMC}}^{\theta} - \Delta H_{f, \text{CO}}^{\theta} - 2 \times (\Delta H_{f, \text{甲醇}}^{\theta}) \\ &= -241.81 + (-570.09) - (-110.53) - 2 \times (-200.94) \\ &= -299.49 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

130℃时,  $\Delta rC_p$  随温度的变化可取其平均值

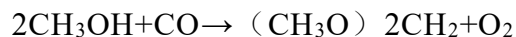
$$\begin{aligned}\Delta rC_p &= (\Delta rC_{p, 30^\circ\text{C}} + \Delta rC_{p, 130^\circ\text{C}}) \div 2 \\ &= [(33.59 + 101.14 - 29.14 - \frac{1}{2} \times 29.37 - 2 \times 44.32) + \\ &\quad (34.27 + 125.16 - 29.35 + \frac{1}{2} \times 30.1 - 2 \times 51.9)]/2 \\ &= 666 \text{ J/mol.K}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{反应焓: } \Delta H_{r, 130^\circ\text{C}} &= \Delta H_{r, \text{未反应}}^{\theta} + \int_{298\text{K}}^{403\text{K}} \Delta rC_p dT \\ &= -299.49 + 6.66 \times (403 - 298) \times 10^3 \\ &= -299.79 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

$$\text{反应热: } Q_1 = n_4 \times \Delta H_{r, 130^\circ\text{C}} = 13.95 \times (-298.79) = -4.7 \times 10^6 \text{ kJ/h}$$

$$\text{即放热: } Q_1 = 4.7 \times 10^6 \text{ kJ/h}$$

副反应的反应热



$$\begin{aligned}\Delta H_{f, \text{副反应}}^{\theta} &= \Delta H_{f, \text{甲缩醛}}^{\theta} - \Delta H_{f, \text{CO}}^{\theta} - 2 \times \Delta H_{f, \text{甲醇}}^{\theta} \\ &= -348.21 - (-110.53) - 2 \times (-200.94) \\ &= 164.20 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta rC_{p, \text{副反应}} &= (\Delta rC_{p, 30^\circ\text{C}} + \Delta rC_{p, 130^\circ\text{C}}) \div 2 \\ &= [(129.37 + 92.72 - 29.14 - 2 \times 44.32) + (30.10 + 117.07 - 29.35 - 2 \times 51.96)]/2 \\ &= 9.11 \text{ J/mol.K}\end{aligned}$$

则副应的反应热:

$$\begin{aligned}\Delta H_{r, 403\text{ K}}^{\theta} &= \Delta H_{r, \text{副反应}}^{\theta} - \int_{298\text{ K}}^{403\text{ K}} \Delta_r C_p \text{ 副反应} dT \\ &= 164.20 + 9.11 \times (4.3 - 298) \times 10^{-3} \\ &= 165.16 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

副反应热：

$$Q_2 = n \times \Delta H_{r, 403\text{ K}} = 3.49 \times 10^3 \times 165.16 = 0.58 \times 10^6 \text{ kJ/h}$$

反应器原料带入的热量

$$Q_3 = Q_{CO} + Q_{\text{甲醇}} + Q_{O_2} = 1.12 \times 10^6 \text{ kJ/h} + 1.09 \times 10^6 = 2.21 \times 10^6 \text{ kJ/h}$$

反应器出口带出的热量

$$\begin{aligned}Q_4 &= C_{p, \text{DMC}} \times n_4 \times T_{130} + C_{p, \text{水}} \times n_{\text{水}} \times T_{130} + C_{p, \text{甲缩醛}} \times n_{\text{甲缩醛}} \times T_{130} + C_{p, O_2} \times n_{O_2} \\ &\quad \times T_{130} + C_{p, \text{甲醇}} \times n_{\text{甲醇}} \times 0.2 \times T_{130} + C_{p, O_2 \text{ 剩余}} \times T_{130} + C_{p, CO \text{ 剩余}} \times T_{130} \\ &= 2.36 \times 10^6 \text{ kJ/h}\end{aligned}$$

则反应器的移出热量

$$Q = Q_1 - Q_2 + Q_3 - Q_4 = 0.98 \times 10^6 \text{ kJ/h}$$





## 第 5 章 设备计算及选型

### 5.1 设计范围

本工艺包括三个塔设备，T201 副产品丙二醇精制塔、T301 共沸物萃取塔和 T302 碳酸二甲酯（DMC）产品精制塔。根据工艺要求并考虑到设备的经济性，前两个采用板式塔，T302 上部采用板式塔，下部采用填料塔。在此对 T301 共沸物萃取塔的设计进行详细介绍，设计主要包括：工艺参数的设计和机械设计。工艺参数设计完成了精馏塔、塔板的选型、塔板的设计等。

### 5.2 非标准设备选型

#### 5.2.1 反应精馏塔

反应一段由环氧丙烷和二氧化碳反应，反应器碳酸二甲酯的选择，对于生成碳酸丙烯酯的纯度，后续反应的进行以及 DMC 产品的纯度是至关重要的。根据以下设计原则进行设计：

##### ①合理性

反应器的设计必须满足工艺要求，需要考虑到其设计的合理性和可行性，而且设计施工时必须校核材料能够否满足强度、刚度等性能指标。

##### ②安全性

反应器操作条件应适宜，反应器的设计要遵循压力、温度等工艺条件，反应器的设计在保证生产的同时必须满足设备的强度、韧性等指标，预留一定裕度，保证生产的安全性。

##### ③先进性

要求反应的转化率尽可能较高，对于反应器形式及内部结构的设计需要考虑反应过程中所需要达到的转化率和产品收率等指标。

##### ④经济性

反应器的设计需要考虑节约成本，选用的设备材料强度、厚度、耐腐蚀性能等参数达标的前提下是否可以选用成本较低的材料作为反应器的材料，同时，设备要易于加工、维修和更新。

根据 DMC 分厂设计产量 10000t/a，选定环氧丙烷的总进料体积流量为

$$q_{v,PO} = 8.383 \text{ L/min} = 8.383 \times 60 \text{ L/h} = 502.98 \text{ L/h}$$

估算得到反应器的总体积  $V_a$  为

$$V_a = \frac{502.98}{2} \times 20 = 5029.8L = 5.03m^3$$

每一个反应器体积  $V$  为

$$V = \frac{V_a}{m} = \frac{5.03}{2} = 2.515m^3$$

设反应器的直径为  $D$ ，反应器高度为  $H$ ，则长径比  $\gamma$

$$\gamma = \frac{H}{D}$$

一般  $\gamma=1\sim3$ ，综合考虑单位体积内传热面积，反应停留时间，加工难度以及设备费用等因素，选定  $\gamma=2$ ，对于有气体参加的反应可以获得相当较大的比传热面积，减少返混现象，而且停留时间可以保证，设备费用在允许范围之内。

则单台反应器体积  $V$  为

$$H = \gamma D = 2D \quad ①$$

$$V = \frac{\pi}{4} D^2 H \quad ②$$

由  $V = 2.515m^3$ ，带入①、②可得， $D = 1.17m$ ，经圆整后，查阅相关国家标准 HG21607-96，取  $D = 1200mm$ ，反应器高度  $H = 2D = 2400mm$ 。

查阅相关行业标准 HG21607-96《异形筒体和封头》，查得封头的公称直径为 1200mm，选用浅蝶形封头 TH，厚度 20mm，参数与 TH 一致，封头上方安装有安全阀。

则单台反应器的实际体积为

$$V = \frac{\pi}{4} D^2 H = \frac{\pi}{4} \times 1.2^2 \times (2 \times 1.2) = 2.713m^3$$

实际运行时反应器的总体积为

$$V_a = mV = 2 \times 2.713 = 5.4m^3$$

## 第 6 章 车间布置设计

车间布置设计是完成设备工艺设计和初步设计工艺流程之后的设计内容。车间布置设计是对车间建筑物等设施配置的安排做出合理的布局。车间布置设计开始,设计进入各专业间共同协作阶段,工艺专业在此阶段除工艺设计本身外,还需要了解和考虑总图、土建、设备、仪表、电气、供排水等专业及机械、安装、操作等各方面的要求。

### 6.1 布置原则

除非生产工段之间生产性质有显著差异,设备应按工艺流程的顺序布置,保证水平方向和垂直方向的连续性。使物料能按流程顺序流动,尽可能少交叉往返。一般可将计量设备布置在最高层,主要设备布置在中层,作为车间的主操作平台。设备间的垂直距离,要保证物料能顺利进出。

每一台设备及其附件除自身占有的位置外,还要有操作空间位置,安装检修空间位置,临时堆放一定数量原料、半成品、成品的位置。

凡属相同设备、或同类型设备、或性质相似及操作有关的设备,应尽可能彼此靠近、布置在一起,以便集中管理,统一操作,在确保生产设备安全运行的前提下,减少操作人员。

### 6.2 安全措施

① 采光要好,尽量避光操作,高大设备避免靠窗挡光。

② 通风要好,高温、有毒、易燃、易爆车间尽可能取敞开式,以利通风散热。机械通风效果要好,应根据逸出气体或粉尘量的允许浓度确定通风量和通风次数。

③ 有毒物质的设备放置下风,操作单位应在上风。剧毒物质的设备要隔离操作、单独排风。

④ 对腐蚀性的介质,除考虑设备外还要考虑墙、柱、地屏等防护要求。

⑤ 防爆车间尽可能使用单层厂房,避免车间有死角。多层的楼板要有泄压孔,设计放火、防爆墙;设置双斗门,门窗朝外。走道净宽不小于 1.4 m,楼梯最小宽度不小于 1.1 m;二楼以上要考虑紧急疏散等设施。要考虑消防设施、设备。



## 参考文献

- [1] 阎恩泽,傅军.绿色化工技术的进展[J].化工进展,1999,3:5-9.
- [2] 张雪娇,程永清.化工生产中“绿色原料”——碳酸二甲酯的应用[J].化学工业与工程技术,2005,26(2):40-43.
- [3] 应卫勇,曹发海,房鼎业.碳一化工主要产品生产技术.化学工业出版社 化学与应用化学出版中心.
- [4] 苏越华,吴晓华,姜玄珍.甲醇气相氧化拨化合成碳酸二甲酯[J].高校化学工程学报,1999,13(6):564-567.
- [5] 李茜,李忠,谢克昌.甲醇气相直接氧化羰基化合成碳酸二甲脂的研究进展[J].石油化工,2004,33(7):677-683.
- [6] 戴志谦,贡为明.碳酸二甲酯的合成技术进展与市场[J].泸天化科技,1999.
- [7] 中国化工产品大全(上卷)[M].北京.化学工业出版社,1994,7.
- [8] 化工产品手册(有机化工原料上册)[M].北京.化学工业出版社,1985,6.
- [9] 王景春,武验,邵国斌.碳酸二甲酯生产线在豫投产[N].中国化工报,1998-01-28(3).
- [10] 周备.铜陵年产1000吨碳酸二甲酯项目动工[N].中国化工报,1998-01-19(3).
- [11] 汤志军.铜陵建成碳酸二甲酯生产线[N].中国化工报,1998-11-14(3).
- [12] 王辰,王越,王公应等.尿素醇解合成碳酸酯类化合物技术进展[J].天然气化工,2002,27(6):49-44.
- [13] 邬长城,赵新强,王延吉.尿素醇解法催化合成碳酸二甲酯连续反应工艺研究[J].石油化工,2004,33(6):508-511.
- [14] 赵艳敏,刘绍英,王公应等.尿素法合成碳酸二甲酯的研究进展[J].化工进展,2004,23(10):1049-1052.
- [15] 杨吉红.由尿素醇解制碳酸二甲酯新技术千吨级装置经济效益分析[P].化工技术经济,2006,24(9):33-40.
- [16] Higler P, Taylor R, Krishna R. Nonequilibrium Modelling of Reactive Distillation: Multiple Steady States in MTBE Synthesis[J]. Chem Eng Sci, 1999, 44(10):1389-1395.
- [17] Wenbo Zhao, Zhao Ning, WeiWei, et al. Synthesis of Dimethyl Carbonate from Urea and Methanol over ZnO. Ind Eng Chem Res, 2005, 44: 7596-7599.

- [18] Wang Mouhua, Wang Hui, Zhao Ning, et al. Synthesis of Dimethyl Carbonate from Urea and Methanol over Solid Base Catalysts[J]. Catal Commun, 2005, 7(1): 6-10.
- [19] 李光兴, 许汉昌, 陈兵等. 合成碳酸二甲酯产物气相色谱分析[J]. 湖北化工, 1995, (4): 56258.
- [20] 张培杰. 化工领域经济[J]. 化工技术经济, 2002, 20(5): 49-50, 54.
- [21] 游本明. 时代经济发展趋势[J]. 化学经济, 1993(6): 79.
- [22] 张少钢, 骆有寿. 碳酸二甲酯合成反应的工艺条件及动力学研究[J]. 化学反应工程与工艺, 1991, 7(1): 10.
- [23] 《化工设备设计手册》编写组. 金属设备. 上海. 上海人民出版社.
- [24] 《化工设备机械基础》编写组. 化工设备机械基础第三册. 北京. 石油化学工业出版社.
- [25] HG20652—1998 《塔器设计技术规定》.
- [26] GB8978—1996 《污水综合排放标准》.
- [27] GB3095—1996 《环境空气质量标准》.
- [28] GB50160—1992 《石油化工企业设计防火规范》.

## 致 谢

感谢吕梁学院对我几年的培养！

在设计期间，导师高文强老师在百忙中给予我极大关心和指导，让我十分感激、感谢！严于律己、宽以待人是导师留给我的最深印象。对于撇开部分专业时间较长、基础相对薄弱的我，导师不厌其烦地帮助我补上了许多知识；对于有时没有能处理好工、学矛盾，两头受影响的我，导师给了我很多、很好的意见；当设计中遇到阻力时，导师帮助我积极开拓思路、解开问题症结。导师渊博的学识、开阔的思路令人钦佩，对研究工作的科学、严谨态度让我信服，立高望远、谆谆善诱的风范更是给我留下了十分美好的回忆。。

感谢家人以及朋友还有同学的支持！

在此，表示衷心的感谢和崇高的敬意！