



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110845334 B

(45) 授权公告日 2022.04.22

(21) 申请号 201911121000.6

(22) 申请日 2019.11.15

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110845334 A

(43) 申请公布日 2020.02.28

(73) 专利权人 胜华新能源科技(东营)有限公司
地址 257000 山东省东营市垦利区永安镇
后李村5幢

专利权人 山东石大胜华化工集团股份有限
公司

(72) 发明人 李新 郭建军 马国 李光科

(74) 专利代理机构 东营双桥专利代理有限责任
公司 37107

代理人 赵春利

(51) Int.Cl.

C07C 68/06 (2020.01)

C07C 68/08 (2006.01)

C07C 69/96 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 109503374 A, 2019.03.22

CN 109503375 A, 2019.03.22

CN 110105216 A, 2019.08.09

CN 106699565 A, 2017.05.24

JP 2000344718 A, 2000.12.12

CN 209412111 U, 2019.09.20

审查员 张茹

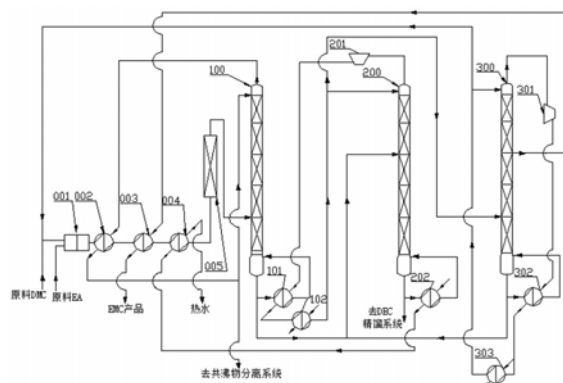
权利要求书3页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

用碳酸二甲酯和乙醇生产电池级碳酸甲乙酯的装置及方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用碳酸二甲酯和乙醇生产电池级碳酸甲乙酯的装置及方法。其技术方案是：包括静态混合器、多级预热器、预反应器、反应精馏塔、反应精馏塔再沸器、碳酸二乙酯脱除塔、第一压缩机、碳酸二乙酯脱除塔再沸器、碳酸甲乙酯精馏塔、第二压缩机、碳酸甲乙酯精馏塔再沸器、第一水冷器和第二水冷器连接组成，有益效果是：本发明采用反应精馏塔塔顶物料蒸汽和碳酸甲乙酯精馏塔塔中产品热物料为反应进料提供热量，节约蒸汽消耗；只有碳酸二乙酯精馏塔塔釜再沸器使用低压蒸汽，其余各塔塔釜不需要消耗低压蒸汽；另外，本发明的产品满足电池级要求，质量稳定，且不产生含有有机物的危险固体废物；具有原料成本低、副产物少、节约能源等优点。



1. 一种用碳酸二甲酯和无水乙醇生产电池级碳酸甲乙酯的装置,其特征是:包括静态混合器(001)、多级预热器、预反应器(005)、反应精馏塔(100)、反应精馏塔再沸器(101)、碳酸二乙酯脱除塔(200)、第一压缩机(201)、碳酸二乙酯脱除塔再沸器(202)、碳酸甲乙酯精馏塔(300)、第二压缩机(301)、碳酸甲乙酯精馏塔再沸器(302)、第一水冷器(102)和第二水冷器(303),

所述静态混合器(001)的进口分别与原料DMC和原料EA进料管线连接,出口经过多级预热后连接到预反应器(005),预反应器(005)的出口与反应精馏塔(100)进料口连接;

所述反应精馏塔(100)的上部气相出口与多级预热器连接,下部塔釜出口分别与塔釜采出管线和反应精馏塔再沸器(101)管程入口连接,反应精馏塔再沸器(101)管程出口与塔釜连接;塔釜采出管线连接到碳酸二乙酯脱除塔(200)的中部;

碳酸二乙酯脱除塔(200)的塔釜下口分别与DEC采出管线和碳酸二乙酯脱除塔再沸器(202)管程入口连接,碳酸二乙酯脱除塔再沸器(202)的管程出口与塔釜连接;碳酸二乙酯脱除塔(200)的塔顶气相口与第一压缩机(201)的进口连接,第一压缩机(201)的出口与反应精馏塔再沸器(101)的壳程入口连接,反应精馏塔再沸器(101)的壳程出口与第一水冷器(102)的进口连接,经过第一水冷器(102)冷却降温后,物料进入碳酸甲乙酯精馏塔(300)的中部;

碳酸甲乙酯精馏塔(300)的塔顶气相口与第二压缩机(301)的进口连接,第二压缩机(301)的出口与碳酸甲乙酯精馏塔再沸器(302)的入口连接,出口与第二水冷器(303)连接,第二水冷器(303)的出口管线分两路,一路连接到碳酸甲乙酯精馏塔(300)的回流口,另一路连接到碳酸二甲酯的进料线;碳酸甲乙酯精馏塔再沸器(302)的入口与碳酸甲乙酯精馏塔(300)塔釜下口连接,出口与塔釜连接。

2. 根据权利要求1所述的用碳酸二甲酯和无水乙醇生产电池级碳酸甲乙酯的装置,其特征是:所述静态混合器(001)的进口分别与原料DMC和原料EA进料管线连接,出口与第一预热器(002)管程的入口连接,第一预热器(002)管程出口与第二预热器(003)的管程入口连接,第二预热器(003)的出口与第三预热器(004)的出口连接,第三预热器(004)的出口与预反应器(005)的下部接口连接,预反应器(005)的上部出口与反应精馏塔(100)进料口连接。

3. 根据权利要求1所述的用碳酸二甲酯和无水乙醇生产电池级碳酸甲乙酯的装置,其特征是:所述反应精馏塔(100)的上部气相出口与第一预热器(002)壳程入口连接,第一预热器(002)壳程出口分为两路,一路与反应精馏塔(100)的上部回流口连接,另一路与采出管线连接。

4. 根据权利要求1所述的用碳酸二甲酯和无水乙醇生产电池级碳酸甲乙酯的装置,其特征是:所述预反应器(005)为列管式固定床反应器,装填固体催化剂,固体催化剂为中碱性催化剂,形状为球状或者为条状。

5. 根据权利要求1所述的用碳酸二甲酯和无水乙醇生产电池级碳酸甲乙酯的装置,其特征是:反应精馏塔(100)塔内分精馏段、反应段和提馏段三段,精馏段10~30块理论板,反应段20~60块理论板,提馏段10~30块理论板;塔顶温度60~70℃,塔顶压力100~150kpa,塔釜温度80~120℃,塔釜压力110~200kpa,塔顶回流比2~8:1。

6. 根据权利要求1所述的用碳酸二甲酯和无水乙醇生产电池级碳酸甲乙酯的装置,其

特征是：碳酸二乙酯脱除塔(200)的塔顶温度80~120℃，塔顶压力100~150kpa；塔釜温度120~140℃，塔釜压力120~200kpa，精馏塔理论板数30~150块，塔顶回流比1~6:1，进料口在距离回流口1/3~1/2全塔高度处。

7. 根据权利要求1所述的用碳酸二甲酯和无水乙醇生产电池级碳酸甲乙酯的装置，其特征是：碳酸甲乙酯精馏塔(300)的塔顶温度90~120℃，塔顶压力100~150kpa；塔釜温度100~130℃，塔釜压力120~200kpa，精馏塔理论板数30~150块，塔顶回流比2~8:1，进料口在距离回流口2/3~4/5全塔高度处，采出口在距离回流口1/4~1/3全塔高度处，采出流量占进料量的1/2~3/4。

8. 根据权利要求4所述的用碳酸二甲酯和无水乙醇生产电池级碳酸甲乙酯的装置，其特征是：所述中碱性催化剂的制作方法，包括如下步骤，按重量份：

称取100份 γ - Al_2O_3 粉末，慢慢加入质量百分比浓度为10%~20%的氟化钾溶液20~40份、质量百分比浓度为10~20%的硝酸铯溶液20~40份、质量百分比浓度为10~20%的硝酸钾溶液20~40份，搅拌均匀，挤压和切断成条，直径2~3mm、长度8~10mm；置于80℃烘箱干燥10h，升温到150℃再干燥5h，然后置入300℃马弗炉活化8h、升温至600~800℃活化10h，降温，放入干燥环境自然冷却备用。

9. 一种采用权利要求1-8中任一项所述装置来实现用碳酸二甲酯和乙醇生产电池级碳酸甲乙酯的方法，其特征是：包括以下步骤：

a. 碳酸二甲酯和无水乙醇按比例进入静态混合器(001)、多级预热器预热至反应温度，一起进入预反应器(005)发生预反应；

b. 物料出预反应器(005)后进入反应精馏塔(100)，在反应精馏塔内发生催化精馏反应，碳酸二甲酯与甲醇共沸物由反应精馏塔(100)的塔顶蒸出，然后与进料换热后一部分回流进塔，另一部分采出至装置外；反应精馏塔(100)塔釜混合酯采出到碳酸二乙酯脱除塔(200)；

c. 碳酸二乙酯脱除塔再沸器(202)由低压蒸汽供热，塔顶蒸汽经过第一压缩机(201)升温升压后给反应精馏塔再沸器(101)提供热量，经过第一水冷器(102)调整温度后，一部分回流到碳酸二乙酯脱除塔(200)，一部分采出到碳酸甲乙酯精馏塔塔(300)塔中；

d. 碳酸甲乙酯精馏塔(300)塔顶组分经过第二压缩机(301)升温升压后给碳酸甲乙酯精馏塔再沸器(302)提供热量，经过第二水冷器(303)调整温度后一部分回流至塔，另一部分采出到反应系统作为进料原料；塔中采出电池级碳酸甲乙酯经过预热器(003)预热进料后作为产品采出。

10. 根据权利要求9所述的用碳酸二甲酯和乙醇生产电池级碳酸甲乙酯的方法，其特征是：进一步详细的制备过程如下：

A、碳酸二甲酯和无水乙醇按摩尔比为1.4:1比例进入静态混合器(001)、多级预热器预热至反应温度96℃，一起进入预反应器(005)发生预反应；

B、物料出预反应器(005)后进入反应精馏塔(100)，在反应精馏塔内发生催化精馏反应，碳酸二甲酯与甲醇共沸物由反应精馏塔(100)的塔顶蒸出，然后与进料换热后一部分回流进塔，另一部分采出至装置外；反应精馏塔(100)塔釜混合酯采出到碳酸二乙酯脱除塔(200)；反应精馏塔(100)塔顶温度65.3℃，塔顶压力101kpa，塔釜温度98℃，塔釜压力113kpa，塔顶回流比4.1:1；

C、碳酸二乙酯脱除塔再沸器(202)由低压蒸汽供热,塔顶蒸汽经过第一压缩机(201)升温升压后给反应精馏塔再沸器(101)提供热量,经过第一水冷器(102)调整温度后,一部分回流到碳酸二乙酯脱除塔(200),一部分采出到碳酸甲乙酯精馏塔塔(300)塔中;碳酸二乙酯脱除塔(200)的塔顶温度95℃,塔顶压力102kpa;塔釜温度129℃,塔釜压力108kpa,进料口在距离回流口0.42倍全塔高度处;精馏塔理论板数65块,塔顶回流比1.1;脱二乙酯塔(200)塔顶压缩机(201)的压缩比2.5,出气压力253kpa,出气温度127℃;

D、碳酸甲乙酯精馏塔(300)塔顶组分经过第二压缩机(301)升温升压后给碳酸甲乙酯精馏塔再沸器(302)提供热量,经过第二水冷器(303)调整温度后一部分回流至塔,另一部分采出到反应系统作为进料原料;塔中采出电池级碳酸甲乙酯经过预热器(003)预热进料后作为产品采出;

E、碳酸甲乙酯精馏塔(300)的塔顶温度103℃,塔顶压力102kpa;塔釜温度110℃,塔釜压力108kpa,进料口在距离回流口0.71倍全塔高度处,采出口在距离回流口0.28倍全塔高度处,采出流量占进料量的0.63,精馏塔理论板数96块,回流比4.8:1,碳酸甲乙酯精馏塔(300)塔顶的第二压缩机(301)的压缩比2.9,压缩机出气压力303kpa,出气温度135℃。

用碳酸二甲酯和乙醇生产电池级碳酸甲乙酯的装置及方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种生产电池级碳酸甲乙酯的装置及方法,特别涉及一种用碳酸二甲酯和乙醇生产电池级碳酸甲乙酯的装置及方法。

背景技术

[0002] 碳酸甲乙酯(Ethyl Methyl Carbonate)别名碳酸乙基甲酯,为无色透明液体,不溶于水,可用于有机合成,是一种优良的锂离子电池电解液的溶剂。

[0003] 酯交换合成碳酸甲乙酯的路线有以下几种:(1)碳酸二甲酯(DMC)和无水乙醇(EA)反应生成碳酸甲乙酯(EMC),副产甲醇,催化剂可以是碱性离子液体、醇碱或者固载化的离子液体和醇碱等碱性催化剂。(2)碳酸二乙酯(DEC)与甲醇反应生成碳酸甲乙酯副产乙醇,催化剂为均相或者非均相碱性物质。(3)碳酸二甲酯与碳酸二乙酯酯交换反应生成碳酸甲乙酯,不产生副产物,催化剂为碱性物质,此种路线理论上不产生甲醇、乙醇等低级醇,但碳酸二甲酯和碳酸二乙酯在碱性条件下仍然会有分解现象产生低级醇,影响产品含量。

[0004] 现有技术使用甲醇钠、甲醇钾等均相催化剂,大量催化剂消耗,占用大量催化剂成本;现有技术每个精馏塔塔顶采用循环水对塔顶蒸汽取热冷凝,塔釜使用低压蒸汽供给热量产生精馏塔所需物料上升蒸汽,每个精馏塔的塔顶消耗冷量而塔釜消耗热量。为此特提出本发明方案,以降低能量消耗和原材料生产成本。

[0005] 用于锂离子电池电解液的碳酸甲乙酯质量需要符合电池级的要求,其质量指标是:甲醇含量 $\leq 0.0020\%$ 、乙醇含量 $\leq 0.0020\%$ 、碳酸甲乙酯含量 $\geq 99.95\%$,水分含量 $\leq 0.0020\%$ 。

发明内容

[0006] 本发明的目的就是针对现有技术存在的上述缺陷,提供一种用碳酸二甲酯和乙醇生产电池级碳酸甲乙酯的装置及方法,该方法使用固体碱催化剂替代甲醇钠、甲醇钾、碳酸钾、乙醇钠等均相催化剂,不产生含有有机物的危险固体废物。

[0007] 本发明提到的一种用碳酸二甲酯和无水乙醇生产电池级碳酸甲乙酯的装置,其技术方案是:包括静态混合器(001)、多级预热器、预反应器(005)、反应精馏塔(100)、反应精馏塔再沸器(101)、碳酸二乙酯脱除塔(200)、第一压缩机(201)、碳酸二乙酯脱除塔再沸器(202)、碳酸甲乙酯精馏塔(300)、第二压缩机(301)、碳酸甲乙酯精馏塔再沸器(302)、第一水冷器(102)和第二水冷器(303),

[0008] 所述静态混合器(001)的进口分别与原料DMC和原料EA进料管线连接,出口经过多级预热后连接到预反应器(005),预反应器(005)的出口与反应精馏塔(100)进料口连接;

[0009] 所述反应精馏塔(100)的上部气相出口与多级预热器连接,下部塔釜出口分别与塔釜采出管线和反应精馏塔再沸器(101)管程入口连接,反应精馏塔再沸器(101)管程出口与塔釜连接;塔釜采出管线连接到碳酸二乙酯脱除塔(200)的中部;

[0010] 碳酸二乙酯脱除塔(200)的塔釜下口分别与DEC采出管线和碳酸二乙酯脱除塔再

沸器(202)管程入口连接,碳酸二乙酯脱除塔再沸器(202)的管程出口与塔釜连接碳酸二乙酯脱除塔(200)的塔顶气相口与第一压缩机(201)的进口连接,第一压缩机(201)的出口与反应精馏塔再沸器(101)的壳程入口连接,反应精馏塔再沸器(101)的壳程出口与第一水冷器(102)的进口连接,经过第一水冷器(102)冷却降温后,物料进入碳酸甲乙酯精馏塔(300)的中部;

[0011] 碳酸甲乙酯精馏塔(300)的塔顶气相口与第二压缩机(301)的进口连接,第二压缩机(301)的出口与碳酸甲乙酯精馏塔再沸器(302)的入口连接,出口与第二水冷器(303)连接,第二水冷器(303)的出口管线分两路,一路连接到碳酸甲乙酯精馏塔(300)的回流口,另一路连接到碳酸二甲酯的进料线;碳酸甲乙酯精馏塔再沸器(302)的入口与碳酸甲乙酯精馏塔(300)塔釜下口连接,出口与塔釜连接。

[0012] 优选的,上述静态混合器(001)的进口分别与原料DMC和原料EA进料管线连接,出口与第一预热器(002)管程的入口连接,第一预热器(002)管程出口与第二预热器(003)的管程入口连接,第二预热器(003)的出口与第三预热器(004)的出口连接,第三预热器(004)的出口与预反应器(005)的下部接口连接,预反应器(005)的上部出口与反应精馏塔(100)进料口连接。

[0013] 优选的,上述反应精馏塔(100)的上部气相出口与第一预热器(002)壳程入口连接,第一预热器(002)壳程出口分为两路,一路与反应精馏塔(100)的上部回流口连接,另一路与采出管线连接。

[0014] 优选的,上述预反应器(005)为列管式固定床反应器,装填固体催化剂,固体催化剂为中碱性催化剂,形状为球状或者为条状。

[0015] 优选的,反应精馏塔(100)塔内分精馏段、反应段和提馏段三段,精馏段10~30块理论板,反应段20~60块理论板,提馏段10~30块理论板;塔顶温度60~70℃,塔顶压力100~150kpa,塔釜温度80~120℃,塔釜压力110~200kpa,塔顶回流比2~8:1。

[0016] 优选的,碳酸二乙酯脱除塔(200)的塔顶温度80~120℃,塔顶压力100~150kpa;塔釜温度120~140℃,塔釜压力120~200kpa,精馏塔理论板数30~150块,塔顶回流比1~6:1,进料口在距离回流口1/3~1/2全塔高度处。

[0017] 优选的,碳酸甲乙酯精馏塔(300)的塔顶温度90~120℃,塔顶压力100~150kpa;塔釜温度100~130℃,塔釜压力120~200kpa,精馏塔理论板数30~150块,塔顶回流比2~8:1,进料口在距离回流口2/3~4/5全塔高度处,采出口在距离回流口1/4~1/3全塔高度处,采出流量占进料量的1/2~3/4。

[0018] 优选的,上述中碱性催化剂的制作方法,包括如下步骤,按重量份:

[0019] 称取100份 γ - Al_2O_3 粉末,慢慢加入质量百分比浓度为10%~20%的氟化钾溶液20~40份、质量百分比浓度为10~20%的硝酸铯溶液20~40份、质量百分比浓度为10~20%的硝酸钾溶液20~40份,搅拌均匀,挤压和切断成条,直径2~3mm、长度8~10mm;置于80℃烘箱干燥10h,升温到150℃再干燥5h,然后置入300℃马弗炉活化8h、升温至600~800℃活化10h,降温,放入干燥环境自然冷却备用。

[0020] 本发明提到的一种用碳酸二甲酯和乙醇生产电池级碳酸甲乙酯的装置及方法,其技术方案是:包括以下步骤:

[0021] a. 碳酸二甲酯和无水乙醇按比例进入静态混合器(001)、多级预热器预热至反应

温度,一起进入预反应器(005)发生预反应;

[0022] b.物料出预反应器(005)后进入反应精馏塔(100),在反应精馏塔内发生催化精馏反应,碳酸二甲酯与甲醇共沸物由反应精馏塔(100)的塔顶蒸出,然后与进料换热后一部分回流进塔,另一部分采出至装置外;反应精馏塔(100)塔釜混合酯采出到碳酸二乙酯脱除塔(200);

[0023] c. 碳酸二乙酯脱除塔再沸器(202)由低压蒸汽供热,塔顶蒸汽经过第一压缩机(201)升温升压后给反应精馏塔再沸器(101)提供热量,经过第一水冷器(102)调整温度后,一部分回流到碳酸二乙酯脱除塔(200),一部分采出到碳酸甲乙酯精馏塔塔(300)塔中;

[0024] d. 碳酸甲乙酯精馏塔(300)塔顶组分经过第二压缩机(301)升温升压后给碳酸甲乙酯精馏塔再沸器(302)提供热量,经过第二水冷器(303)调整温度后一部分回流至塔,另一部分采出到反应系统作为进料原料;塔中采出电池级碳酸甲乙酯经过预热器(003)预热进料后作为产品采出。

[0025] 优选的,进一步详细的制备过程如下:

[0026] A、碳酸二甲酯和无水乙醇按摩尔比为1.4:1比例进入静态混合器(001)、多级预热器预热至反应温度96℃,一起进入预反应器(005)发生预反应;

[0027] B、物料出预反应器(005)后进入反应精馏塔(100),在反应精馏塔内发生催化精馏反应,碳酸二甲酯与甲醇共沸物由反应精馏塔(100)的塔顶蒸出,然后与进料换热后一部分回流进塔,另一部分采出至装置外;反应精馏塔(100)塔釜混合酯采出到碳酸二乙酯脱除塔(200);反应精馏塔(100)塔顶温度65.3℃,塔顶压力101kpa,塔釜温度98℃,塔釜压力113kpa,塔顶回流比4.1:1;

[0028] C、碳酸二乙酯脱除塔再沸器(202)由低压蒸汽供热,塔顶蒸汽经过第一压缩机(201)升温升压后给反应精馏塔再沸器(101)提供热量,经过第一水冷器(102)调整温度后,一部分回流到碳酸二乙酯脱除塔(200),一部分采出到碳酸甲乙酯精馏塔塔(300)塔中;碳酸二乙酯脱除塔(200)的塔顶温度95℃,塔顶压力102kpa;塔釜温度129℃,塔釜压力108kpa,进料口在距离回流口0.42倍全塔高度处;精馏塔理论板数65块,塔顶回流比1.1;脱二乙酯塔(200)塔顶压缩机(201)的压缩比2.5,出气压力253kpa,出气温度127℃;

[0029] D、碳酸甲乙酯精馏塔(300)塔顶组分经过第二压缩机(301)升温升压后给碳酸甲乙酯精馏塔再沸器(302)提供热量,经过第二水冷器(303)调整温度后一部分回流至塔,另一部分采出到反应系统作为进料原料。塔中采出电池级碳酸甲乙酯经过预热器(003)预热进料后作为产品采出;

[0030] E、碳酸甲乙酯精馏塔(300)的塔顶温度103℃,塔顶压力102kpa;塔釜温度110℃,塔釜压力108kpa,进料口在距离回流口0.71倍全塔高度处,采出口在距离回流口0.28倍全塔高度处,采出流量占进料量的0.63,精馏塔理论板数96块,回流比4.8:1,碳酸甲乙酯精馏塔(300)塔顶的第二压缩机(301)的压缩比2.9,压缩机出气压力303kpa,出气温度135℃。

[0031] 本发明的有益效果是:本发明采用反应精馏塔塔顶物料蒸汽和碳酸甲乙酯精馏塔塔中产品热物料为反应进料提供热量,节约蒸汽消耗;使用热泵精馏技术,压缩碳酸二乙酯精馏塔塔顶蒸汽,提高温度,与反应精馏塔物料换热,放出潜热,替代反应精馏塔塔釜再沸器的低压蒸汽;使用热泵精馏技术,压缩碳酸甲乙酯精馏塔塔顶蒸汽,提高温度,与碳酸甲乙酯精馏塔塔釜物料换热,放出潜热,替代反应精馏塔塔釜再沸器的低压蒸汽;只有碳酸二

乙酯精馏塔塔釜再沸器使用低压蒸汽,其余各塔塔釜不需要消耗低压蒸汽;另外,本发明的产品满足电池级要求,质量稳定,且不产生含有有机物的危险固体废物;具有原料成本低、副产物少、节约能源等优点。

附图说明

[0032] 附图1是本发明的结构示意图;

[0033] 图中:静态混合器(001)、第一预热器(002)、第二预热器(003)、第三预热器(004)、预反应器(005)、反应精馏塔(100)、反应精馏塔再沸器(101)、碳酸二乙酯脱除塔(200)、第一压缩机(201)、碳酸二乙酯脱除塔再沸器(202)、碳酸甲乙酯精馏塔(300)、第二压缩机(301)、碳酸甲乙酯精馏塔再沸器(302)、第一水冷器(102)和第二水冷器(303)。

具体实施方式

[0034] 以下结合附图对本发明的优选实施例进行说明,应当理解,此处所描述的优选实施例仅用于说明和解释本发明,并不用于限定本发明。

[0035] 实施例1,本发明提到的一种用碳酸二甲酯和无水乙醇生产电池级碳酸甲乙酯的装置,其技术方案是:包括静态混合器(001)、第一预热器(002)、第二预热器(003)、第三预热器(004)、预反应器(005)、反应精馏塔(100)、反应精馏塔再沸器(101)、碳酸二乙酯脱除塔(200)、第一压缩机(201)、碳酸二乙酯脱除塔再沸器(202)、碳酸甲乙酯精馏塔(300)、第二压缩机(301)、碳酸甲乙酯精馏塔再沸器(302)、第一水冷器(102)和第二水冷器(303),

[0036] 静态混合器(001)的进口分别与原料DMC和原料EA进料管线连接,出口与第一预热器(002)管程的入口连接,第一预热器(002)管程出口与第二预热器(003)的管程入口连接,第二预热器(003)的出口与第三预热器(004)的出口连接,第三预热器(004)的出口与预反应器(005)的下部接口连接,预反应器(005)的上部出口与反应精馏塔(100)进料口连接;

[0037] 反应精馏塔(100)的上部气相出口与第一预热器(002)壳程入口连接,第一预热器(002)壳程出口分为两路,一路与反应精馏塔(100)的上部回流口连接,另一路与采出管线连接;反应精馏塔(100)的下部塔釜出口分别与塔釜采出管线和反应精馏塔再沸器(101)管程入口连接,反应精馏塔再沸器(101)管程出口与塔釜连接;塔釜采出管线连接到碳酸二乙酯脱除塔(200)的中部;

[0038] 碳酸二乙酯脱除塔(200)的塔釜下口分别与DEC采出管线和碳酸二乙酯脱除塔再沸器(202)管程入口连接,碳酸二乙酯脱除塔再沸器(202)的管程出口与塔釜连接;碳酸二乙酯脱除塔(200)的塔顶气相口与第一压缩机(201)的进口连接,第一压缩机(201)的出口与反应精馏塔再沸器(101)的壳程入口连接,反应精馏塔再沸器(101)的壳程出口与第一水冷器(102)的进口连接,经过第一水冷器(102)冷却降温后,物料进入碳酸甲乙酯精馏塔(300)的中部;

[0039] 碳酸甲乙酯精馏塔(300)的塔顶气相口与第二压缩机(301)的进口连接,第二压缩机(301)的出口与碳酸甲乙酯精馏塔再沸器(302)的入口连接,出口与第二水冷器(303)连接,第二水冷器(303)的出口管线分两路,一路连接到碳酸甲乙酯精馏塔(300)的回流口,另一路连接到碳酸二甲酯的进料线;碳酸甲乙酯精馏塔再沸器(302)的入口与碳酸甲乙酯精馏塔(300)塔釜下口连接,出口与塔釜连接。

[0040] 其中,混合原料经过预热器(002)、预热器(003)、预热器(004)后在预反应器(005)中的反应温度为60~120℃;预反应器(005)为列管式固定床反应器,装填固体催化剂,固体催化剂为中碱性催化剂,形状为球状或者为条状;进料口开在反应段与提馏段之间的塔盘分布器,反应在进料口以上碳酸二甲酯和无水乙醇的高浓度区进行。

[0041] 本发明的反应精馏塔(100)塔内分精馏段、反应段和提馏段三段,精馏段10~30块理论板,反应段20~60块理论板,提馏段10~30块理论板;塔顶温度60~70℃,塔顶压力100~150kpa,塔釜温度80~120℃,塔釜压力110~200kpa,塔顶回流比2~8:1。

[0042] 本发明的碳酸二乙酯脱除塔(200)的塔顶温度80~120℃,塔顶压力100~150kpa;塔釜温度120~140℃,塔釜压力120~200kpa,精馏塔理论板数30~150块,塔顶回流比1~6:1,最优回流比1~4:1,进料口在距离回流口1/3~1/2全塔高度处。碳酸二乙酯脱除塔(200)的塔顶压缩机(201)的压缩比1.0~4.0,最优值为2.0~3.0。

[0043] 另外,碳酸甲乙酯精馏塔(300)的塔顶温度90~120℃,塔顶压力100~150kpa;塔釜温度100~130℃,塔釜压力120~200kpa,精馏塔理论板数30~150块,塔顶回流比2~8:1,最优回流比4~6:1,进料口在距离回流口2/3~4/5全塔高度处,采出口在距离回流口1/4~1/3全塔高度处,采出流量占进料量的1/2~3/4。碳酸甲乙酯精馏塔(300)塔顶的第二压缩机(301)的压缩比1.0~4.0,最优值为2.0~3.0。

[0044] 另外,上述提到的中碱性催化剂的制作方法,包括如下步骤,按重量份:

[0045] 称取100份 γ - Al_2O_3 粉末,慢慢加入质量百分比浓度为10%~20%的氟化钾溶液20~40份、质量百分比浓度为10~20%的硝酸铯溶液20~40份、质量百分比浓度为10~20%的硝酸钾溶液20~40份,搅拌均匀,挤压和切断成条,直径2~3mm、长度8~10mm;置于80℃烘箱干燥10h,升温到150℃再干燥5h,然后置入300℃马弗炉活化8h、升温至600~800℃活化10h,降温,放入干燥环境自然冷却备用。

[0046] 本发明提到的一种用碳酸二甲酯和乙醇生产电池级碳酸甲乙酯的装置及方法,其技术方案是:包括以下步骤:

[0047] A、碳酸二甲酯和无水乙醇按摩尔比为1.4:1比例进入静态混合器(001)、多级预热器预热至反应温度96℃,一起进入预反应器(005)发生预反应;

[0048] B、物料出预反应器(005)后进入反应精馏塔(100),在反应精馏塔内发生催化精馏反应,碳酸二甲酯与甲醇共沸物由反应精馏塔(100)的塔顶蒸出,然后与进料换热后一部分回流进塔,另一部分采出至装置外;反应精馏塔(100)塔釜混合酯采出到碳酸二乙酯脱除塔(200);反应精馏塔(100)塔顶温度65.3℃,塔顶压力101kpa,塔釜温度98℃,塔釜压力113kpa,塔顶回流比4.1:1;

[0049] C、碳酸二乙酯脱除塔再沸器(202)由低压蒸汽供热,塔顶蒸汽经过第一压缩机(201)升温升压后给反应精馏塔再沸器(101)提供热量,经过第一水冷器(102)调整温度后,一部分回流到碳酸二乙酯脱除塔(200),一部分采出到碳酸甲乙酯精馏塔塔(300)塔中;碳酸二乙酯脱除塔(200)的塔顶温度95℃,塔顶压力102kpa;塔釜温度129℃,塔釜压力108kpa,进料口在距离回流口0.42倍全塔高度处;精馏塔理论板数65块,塔顶回流比1.1;脱二乙酯塔(200)塔顶压缩机(201)的压缩比2.5,出气压力253kpa,出气温度127℃;

[0050] D、碳酸甲乙酯精馏塔(300)塔顶组分经过第二压缩机(301)升温升压后给碳酸甲乙酯精馏塔再沸器(302)提供热量,经过第二水冷器(303)调整温度后一部分回流至塔,另

一部分采出到反应系统作为进料原料。塔中采出电池级碳酸甲乙酯经过预热器(003)预热进料后作为产品采出;

[0051] E、碳酸甲乙酯精馏塔(300)的塔顶温度103℃,塔顶压力102kpa;塔釜温度110℃,塔釜压力108kpa,进料口在距离回流口0.71倍全塔高度处,采出口在距离回流口0.28倍全塔高度处,采出流量占进料量的0.63,精馏塔理论板数96块,回流比4.8:1,碳酸甲乙酯精馏塔(300)塔顶的第二压缩机(301)的压缩比2.9,压缩机出气压力303kpa,出气温度135℃。

[0052] 本实施例得到的碳酸甲乙酯产品,采用密闭取样器取样,使用WS-2100微量水分测定仪测量水分,三次测量平均值0.0012%;使用岛津GC2010plus 气相色谱仪及自带数据处理工作站,DB-WAX石英玻璃毛细柱程序升温,数据处理方法面积归一法,检测结果为:甲醇含量0.0018%,乙醇含量0.0016%,碳酸甲乙酯含量99.992%,超过电池级质量要求。

[0053] 另外,在实际应用中,锂离子电解液用户还附带要求碳酸甲乙酯与六氟磷酸锂按照一定比例配制成溶液放在烘箱中做加热色度稳定性试验,要求20%六氟磷酸锂溶液在60℃烘箱中烘烤8h后色度不大于60号。

[0054] 因此,本发明提到的电池级碳酸甲乙酯的检测方法,具体包括以下:

[0055] 在干燥的手套箱内称取20克六氟磷酸锂溶解在预先称量的80克上述产品的聚四氟乙烯带盖子的200毫升瓶子中,用聚四氟乙烯搅拌棒搅拌溶解和搅拌均匀,放入预先稳定在60℃的烘箱中烘烤8h;取出后放入密闭玻璃干燥器内冷却2h,然后放入OME2000色度测定仪中测试色度;色度结果10号,优于电池级的控制指标。

[0056] 实施例2,生产装置与实施例1相同,生产过程与实施例1相同,具体操作条件在于:

[0057] 碳酸二甲酯和无水乙醇按摩尔比为1.2:1比例进入静态混合器(001)、第一预热器(002)、第二预热器(003)、第三预热器(004)预热至反应温度102℃,一起进入预反应器(005)发生预反应;

[0058] 反应精馏塔(100)塔顶温度64.6℃,塔顶压力103kpa,塔釜温度103℃,塔釜压力108kpa,塔顶回流比4.3:1;

[0059] 碳酸二乙酯脱除塔(200)的塔顶温度98℃,塔顶压力102kpa;塔釜温度131℃,塔釜压力106kpa,进料口在距离回流口0.42倍全塔高度处;精馏塔理论板数72块,塔顶回流比1.30;碳酸二乙酯脱除塔(200)塔顶压缩机(201)的压缩比2.8,出气压力258kpa,出气温度128℃;

[0060] 碳酸甲乙酯精馏塔(300)的塔顶温度106℃,塔顶压力100kpa;塔釜温度110℃,塔釜压力105kpa,进料口在距离回流口0.71倍全塔高度处,采出口在距离回流口0.28倍全塔高度处,采出流量占进料量的0.60。精馏塔理论板数99块,回流比5.2:1。碳酸甲乙酯精馏塔(300)塔顶第二压缩机(301)的压缩比3.2,压缩机出气压力323kpa,出气温度140℃;

[0061] 本实施例得到的碳酸甲乙酯产品,采用密闭取样器取样,使用WS-2100微量水分测定仪测量水分,三次测量平均值0.0008%;使用岛津GC2010plus 气相色谱仪及自带数据处理工作站,DB-WAX石英玻璃毛细柱程序升温,数据处理方法面积归一法,检测结果为:甲醇含量0.0008%,乙醇含量0.0006%,碳酸甲乙酯含量99.993%,超过电池级质量要求。

[0062] 按照与实施例1相同的方法和步骤,对实施例2的产品进行测试,色度结果11号,优于控制指标。

[0063] 另外,本发明的中碱性催化剂的制作采用以下配方和步骤:

[0064] 称取100份 γ - Al_2O_3 粉末,慢慢加入质量百分比浓度为20%的氟化钾溶液36份、质量百分比浓度为16%的硝酸铯溶液33份、质量百分比浓度15%的硝酸钾溶液32份,搅拌均匀,挤压和切断成条,直径2.5mm、长度8mm。置于80℃烘箱干燥10h,升温到150℃再干燥5h,然后置入300℃马弗炉活化8h、升温至760℃活化10h,降温,放入干燥环境自然冷却备用。

[0065] 下表是实施例1和实施例2的产品质量和能源消耗对比表:

[0066]

序号	碳酸甲 乙酯 质量级 别	吨产品 耗电 (KWh/t)	吨产品 耗蒸汽 (t/t)	吨产品 能耗 (折标 煤)	节能 百分 百 (%)	能耗 成本 (元 /t)	催化剂 成本(元 /t)	成本 合计 (元 /t)
实施前	电池级	100	5.2	0.480	—	865	60	925
实施例 1	电池级	160	3.0	0.290	39.6	586	150	736
实施例 2	电池级	168	2.9	0.282	41.3	578	150	728

[0067] 上表中动力电按0.85元/kwh计算,低压蒸气按150元/t计算

[0068] 由上表可以看出,实施后平均加工成本732元/t,比实施前降低193元/t,3万吨/年的生产装置每年成本降低579万元,经济效益明显。

[0069] 另外,本发明专利与现有技术相比,优点是:

[0070] (1)本发明不使用一次性的均相催化剂,不需要使用过滤器过滤出催化剂,不会产生固体危险废物;

[0071] (2)本发明充分利用反应精馏塔的潜热为原料加温预热,是节能的亮点之一;

[0072] (3)本发明利用第二精馏塔的塔顶气相潜热,为反应精馏塔塔釜提供能量,节省了反应精馏塔再沸器需要的蒸汽;

[0073] (4)本发明利用第三精馏塔塔顶气相潜热,为第三精馏塔塔釜提供能量,节省了第三精馏塔再沸器需要的蒸汽;

[0074] (5)本发明产品自第三精馏塔塔中采出,产品质量稳定。对比专利产品自第三精馏塔的塔釜采出,产品质量不稳定。

[0075] 以上所述,仅是本发明的部分较佳实施例,任何熟悉本领域的技术人员均可能利用上述阐述的技术方案加以修改或将其修改为等同的技术方案。因此,依据本发明的技术方案所进行的任何简单修改或等同置换,尽属于本发明要求保护的范围。

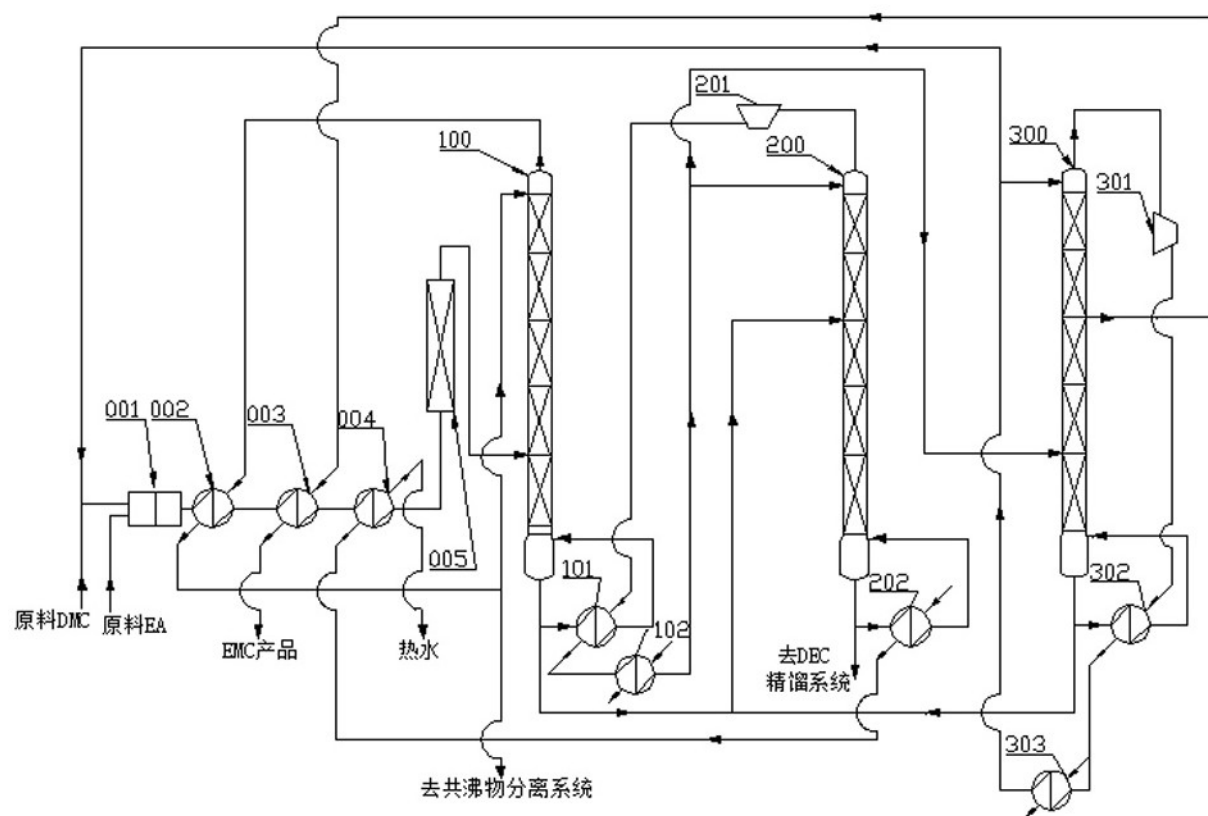


图1