



# (12) 实用新型专利

(10) 授权公告号 CN 219848214 U

(45) 授权公告日 2023. 10. 20

(21) 申请号 202321634706.4

C07C 69/96 (2006.01)

(22) 申请日 2023.06.25

(73) 专利权人 湖北三宁化工股份有限公司

地址 443200 湖北省宜昌市枝江市姚家港  
沿江路9号

(72) 发明人 魏天荣 桂如静 许敬刚 肖旭东

(74) 专利代理机构 宜昌市三峡专利事务所

42103

专利代理师 王玉芳

(51) Int. Cl.

B01D 3/14 (2006.01)

B01D 3/32 (2006.01)

B01D 11/04 (2006.01)

B01J 8/02 (2006.01)

C07C 68/08 (2006.01)

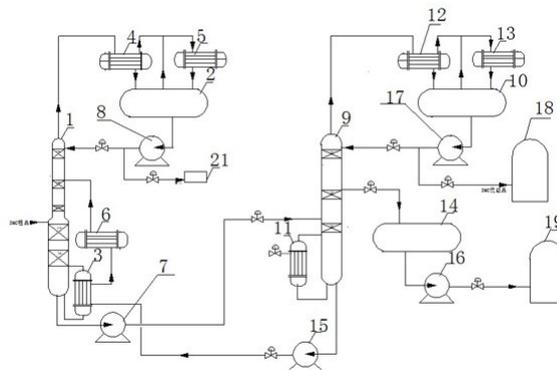
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

## (54) 实用新型名称

一种草酸二甲酯合成副产物碳酸二甲酯的回收装置

## (57) 摘要

本实用新型公开了一种草酸二甲酯合成副产物碳酸二甲酯的回收装置包括萃取塔、分离塔,萃取塔底部通过萃取塔釜泵与分离塔中间连通;萃取塔下端设有再萃取塔再沸器,萃取塔上端通过萃取塔顶一级冷却器与萃取塔回流罐连接,萃取塔回流罐通过萃取塔回流泵分别与萃取塔上端和DMO精馏装置甲醇回收塔连接;分离塔下端设有分离塔再沸器,分离塔上部通过分离塔顶一级冷却器与分离塔回流罐连接,分离塔回流罐通过分离塔回流泵分别与分离塔上部和优级品DMC储罐连接,分离塔中部通过分离塔侧采罐、分离塔侧采泵与高纯级DMC储罐连接。实用新型的优点是设备少、工艺简单、热耦合性好、萃取剂易得等优势。



1. 一种草酸二甲酯合成副产物碳酸二甲酯的回收装置,其特征在于:所述的装置包括萃取塔(1)、分离塔(9),所述萃取塔(1)底部通过萃取塔塔釜泵(7)与所述的分离塔(9)中间连通;

所述的萃取塔(1)下端设有再萃取塔再沸器(3),所述的萃取塔(1)上端通过萃取塔顶一级冷却器(4)与萃取塔回流罐(2)连接,萃取塔回流罐(2)通过萃取塔回流泵(8)分别与所述萃取塔(1)上端和DMO精馏装置甲醇回收塔(21)连接;

所述分离塔(9)下端设有分离塔再沸器(11),所述的所述分离塔(9)上部通过分离塔顶一级冷却器(12)与分离塔回流罐(10)连接,所述的分离塔回流罐(10)通过分离塔回流泵(17)分别与所述分离塔(9)上部和优级品DMC储罐(18)连接,所述分离塔(9)中部通过分离塔侧采罐(14)、分离塔侧采泵(16)与高纯级DMC储罐(19)连接。

2. 根据权利要求1所述的一种草酸二甲酯合成副产物碳酸二甲酯的回收装置,其特征在于:所述分离塔(9)底部通过分离塔塔釜泵(15)与所述再萃取塔再沸器(3)换热管进料口连通。

3. 根据权利要求2所述的一种草酸二甲酯合成副产物碳酸二甲酯的回收装置,其特征在于:所述再萃取塔再沸器(3)换热管出料口通过DMO热水冷却器(6)与所述萃取塔(1)上端连通。

4. 根据权利要求1所述的一种草酸二甲酯合成副产物碳酸二甲酯的回收装置,其特征在于:所述的萃取塔回流罐(2)还连接萃取塔顶二级冷却器(5)。

5. 根据权利要求1所述的一种草酸二甲酯合成副产物碳酸二甲酯的回收装置,其特征在于:所述的分离塔回流罐(10)还连接分离塔顶二级冷却器(13)。

## 一种草酸二甲酯合成副产物碳酸二甲酯的回收装置

### 技术领域

[0001] 本实用新型涉及煤制草酸二甲酯的生产技术领域,具体涉及一种草酸二甲酯合成副产物碳酸二甲酯的精馏回收装置。

### 背景技术

[0002] 草酸二甲酯,简称DMO,是煤制乙二醇的中间产品,一氧化碳、甲醇、氧气先后通过酯化和羰基化反应得到草酸二甲酯粗品,在羰基化反应中,除了主反应生成草酸二甲酯,还会发生一些副反应生成碳酸二甲酯、甲醇、甲缩醛、甲酸甲酯等副产物,煤制草酸二甲酯方言产物各组分含量见表1,草酸二甲酯粗品经草酸二甲酯精馏装置精馏分离得到99.9%的草酸二甲酯和碳酸二甲酯粗品,碳酸二甲酯粗品各组分含量见表1。

[0003] 表1

[0004]

| 序号        | 物料名称      | 质量百分含量 |
|-----------|-----------|--------|
| 草酸二甲酯反应产物 | 草酸二甲酯 DMO | 92.7%  |
|           | 甲醇 ME     | 3.5%   |
|           | 碳酸二甲酯 DMC | 2%     |
|           | 甲酸甲酯 MF   | 1.1%   |
|           | 甲缩醛 ML    | 0.4%   |
|           | 水         | 0.3%   |
| DMC 粗品    | 草酸二甲酯 DMO | 0.4%   |
|           | 甲醇 ME     | 29%    |
|           | 碳酸二甲酯 DMC | 50.6%  |
|           | 甲酸甲酯 MF   | 17%    |
|           | 甲缩醛 ML    | 3%     |

[0005] 碳酸二甲酯,简称DMC,是一种低毒、环保性能优异、用途广泛的有机化工原料,是一种重要的有机合成中间体,分子结构中含有羰基、甲基和甲氧基等官能团,具有多种反应性能,在生产中具有使用安全、方便、污染少、容易运输等特点;高纯度的碳酸二甲酯可作为锂电池电解液的溶剂,YS/T 672-2008标准规定:高纯级(电池级)≥99.9%,优级品≥99.8%,一级品≥99.5%。碳酸二甲酯几乎可与所有的有机溶剂混溶,DMC在常压下和甲醇共沸,共沸温度63.8℃,用普通的常压、加压精馏很难得到高纯度的DMC产品,目前对煤制草酸二甲酯副产物碳酸二甲酯的回收基本采用变压精馏即常用脱轻塔+加压DMC回收塔+常压

甲醇回收塔的精馏工艺,此工艺所需设备多、工艺复杂、DMC与甲醇共沸物需在加压塔与甲醇回收塔之间反复循环精馏导致装置能耗的增加、DMC产品纯度低(只能达到99.5%一级品标准)等缺点。

[0006] 专利CN201910688635.8公开了一种碳酸二甲酯的分离提纯工艺,该萃取精馏工艺并未明确具体的萃取剂,该工艺流程复杂,采用萃取精馏塔+碳酸二甲酯脱水塔+甲醇精馏塔三塔工艺,在萃取精馏塔设置有上部侧线采出和下部侧线采出,在碳酸二甲酯脱水塔侧线采出的贫油流股返回至萃取精馏塔,物料的反复循环精馏会导致能耗增加,采出的DMC产品纯度也只有99.6%。

### 实用新型内容

[0007] 本实用新型在于解决上述背景提出的煤制草酸二甲酯副产物碳酸二甲酯回收装置设备多、工艺复杂、DMC产品纯度低等问题,提供了一种草酸二甲酯合成副产物碳酸二甲酯的回收装置,采用萃取塔+分离塔萃取精馏工艺,工艺简单、设备少、热耦合性好、节能效果显著,DMC产品纯度高,能够萃取精馏分离出满足YS/T 672-2008标准规定:高纯级(电池级)  $\geq 99.9\%$ ,优级品  $\geq 99.8\%$ 的碳酸二甲酯产品。

[0008] 实现本实用新型发明目的的技术方案是,一种草酸二甲酯合成副产物碳酸二甲酯的回收装置包括萃取塔、分离塔,所述萃取塔底部通过萃取塔塔釜泵与所述的分离塔中间连通;

[0009] 所述的萃取塔下端设有再萃取塔再沸器,所述的萃取塔上端通过萃取塔顶一级冷却器与萃取塔回流罐连接,萃取塔回流罐通过萃取塔回流泵分别与所述萃取塔上端和DMO精馏装置甲醇回收塔连接;

[0010] 所述分离塔下端设有分离塔再沸器,所述的所述分离塔上部通过分离塔顶一级冷却器与分离塔回流罐连接,所述的分离塔回流罐通过分离塔回流泵分别与所述分离塔上部和优级品DMC储罐连接,所述分离塔中部通过分离塔侧采罐、分离塔侧采泵与高纯级DMC储罐连接。

[0011] 进一步讲,所述分离塔底部通过分离塔塔釜泵与所述再萃取塔再沸器换热管进料口连通。

[0012] 进一步讲,所述再萃取塔再沸器换热管出料口通过所述的DMO热水冷却器与所述萃取塔上端连通。

[0013] 进一步讲,所述的萃取塔回流罐还连接萃取塔顶二级冷却器。

[0014] 进一步讲,所述的分离塔回流罐还连接分离塔顶二级冷却器。

[0015] 本实用新型采用的技术原理:

[0016] 在煤制草酸二甲酯羰基化反应中,一氧化碳(CO)和亚硝酸甲酯(MN)在Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>做催化剂的条件下,在固定床反应器中发生催化反应合成草酸二甲酯(DMO),和副产物碳酸二甲酯(DMC)、甲酸甲酯(MF)、甲缩醛(ML)、甲醇(ME)等。

[0017] 主反应:  $\text{CO} + \text{MN} = \text{DMO} + \text{NO}$

[0018] 副反应:  $\text{CO} + \text{MN} = \text{DMC} + \text{NO}$

[0019]  $\text{CO} + \text{MN} + \text{H}_2 = \text{MF} + \text{NO}$

[0020]  $\text{CO} + \text{MN} + \text{H}_2\text{O} = \text{ME} + \text{NO} + \text{CO}_2$

[0021]  $MN+ME=ML+NO+H_2O$

[0022] 萃取精馏原理：萃取精馏是向原料液中加入第三组分（称为萃取剂或溶剂），以改变原有组分间的相对挥发度而得以分离。要求萃取剂的沸点较原料液中各组分的沸点高很多，且不与原料液组分形成恒沸液。萃取精馏常用于分离共沸溶液，如：在常压下碳酸二甲酯（DMC）和甲醇（ME）易形成共沸物，共沸温度63.8℃。在常压下碳酸二甲酯（DMC）粗品中各组分和草酸二甲酯（DMO）的沸点如表2：

[0023] 表2

| 名称           | 简称  | 分子式           | 分子量 | 沸点/℃ |
|--------------|-----|---------------|-----|------|
| 草酸二甲酯        | DMO | $(COOCH_3)_2$ | 118 | 164  |
| [0024] 碳酸二甲酯 | DMC | $C_3H_6O_3$   | 90  | 90   |
| 甲醇           | ME  | $CH_3OH$      | 32  | 64   |
| 甲酸甲酯         | MF  | $C_2H_4O_2$   | 60  | 32   |
| 甲缩醛          | ML  | $C_3H_8O_2$   | 76  | 42.3 |

[0025] 本实用新型有益效果：

[0026] 本实用新型采用一种连续萃取精馏装置从煤制草酸二甲酯副产物中精馏分离出满足精馏分离出满足YS/T 672-2008标准规定：高纯级（电池级） $\geq 99.9\%$ ，优级品 $\geq 99.8\%$ 的碳酸二甲酯产品，提高了煤制草酸二甲酯副产物碳酸二甲酯的纯度，提升了装置的经济效益。回收的碳酸二甲酯产品组分见表3：

[0027] 表3

|        |        |       |        |
|--------|--------|-------|--------|
| [0028] | 优级品    | 碳酸二甲酯 | 99.8%  |
|        |        | 甲醇    | 0.04%  |
|        | DMC 产品 | 水     | 0.01%  |
|        |        | 其他杂质  | 0.15%  |
| [0028] | 高醇级    | 碳酸二甲酯 | 99.9%  |
|        |        | 甲醇    | 0.002% |
|        | DMC 产品 | 水     | 0.001% |
| [0029] | 品      | 其他杂质  | 0.098% |

[0030] 利用分离塔塔釜采出温度较高的DMO作为萃取塔再沸器热源，装置热量耦合性较好，有效降低了碳酸二甲酯回收装置能耗。

[0031] DMO精馏装置采出的99.9%的DMO作为萃取剂，就地取材，降低了碳酸二甲酯回收

装置的生产成本。在萃取塔、分离塔进料管道、回流管道、塔顶采出管道、侧线采出管道、塔釜采出管道上均设置有仪表调节阀,在DCS系统即可远程自动控制各项工艺指标,装置智能化程度高。采用萃取精馏回收煤制草酸二甲酯副产物碳酸二甲酯,工艺简单、设备少,节省了装置的一次性投资。

### 附图说明

[0032] 图1为本实用新型示意图。

[0033] 如图中,包括萃取塔1、萃取塔回流罐2、萃取塔再沸器3、萃取塔顶一级冷却器4、萃取塔顶二级冷却器5、DMO热水冷却器6、萃取塔塔釜泵7、萃取塔回流泵8、分离塔9、分离塔回流罐10、分离塔再沸器11、分离塔顶一级冷却器12、分离塔顶二级冷却器13、分离塔侧采罐14、分离塔塔釜泵15、分离塔侧采泵16、分离塔回流泵17、优级品DMC储罐18、高纯级DMC储罐19、DMO精馏装置甲醇回收塔21。

### 具体实施方式

[0034] 下面结合具体实施例1对本实用新型专利做进一步详细的阐述,以便于本技术领域的技术人员理解本实用新型,但应该清楚,本实用新型不限于具体实施例的范围,对于本技术领域的普通技术人员来讲,只要各种变化在所附的权利要求限定和确定的本实用新型范围内,这些变化是显而易见的,一切利用本实用新型构思的发明或实用新型创造均在保护之列。

[0035] 如图1所示,一种草酸二甲酯合成副产物碳酸二甲酯的回收装置包括萃取塔1、分离塔9,所述萃取塔1底部通过萃取塔塔釜泵7与所述的分离塔9中间连通;

[0036] 所述的萃取塔1下端设有再萃取塔再沸器3,所述的萃取塔1上端通过萃取塔顶一级冷却器4与萃取塔回流罐2连接,萃取塔回流罐2通过萃取塔回流泵8分别与所述萃取塔1上端和DMO精馏装置甲醇回收塔21连接;

[0037] 所述分离塔9下端设有分离塔再沸器11,所述的所述分离塔9上部通过分离塔顶一级冷却器12与分离塔回流罐10连接,所述的分离塔回流罐10通过分离塔回流泵17分别与所述分离塔9上部和优级品DMC储罐18连接,所述分离塔9中部通过分离塔侧采罐14、分离塔侧采泵16与高纯级DMC储罐19连接。

[0038] 优选的,所述分离塔9底部通过分离塔塔釜泵15与所述再萃取塔再沸器3换热管进料口连通,再萃取塔再沸器3换热管出料口通过所述的DMO热水冷却器6与所述萃取塔1上端连通,分离塔塔9釜采出的循环DMO先经萃取塔再沸器3回收工艺余热后再经DMO热水冷却器6冷却到80℃进萃取塔1第2#填料作为萃取剂。

[0039] 优选的,所述的萃取塔回流罐2还连接萃取塔顶二级冷却器5。优选的,所述的分离塔回流罐10还连接分离塔顶二级冷却器13。工作原理:碳酸二甲酯粗品通过管道输送至萃取塔1中部,萃取剂DMO通过管道从萃取塔第2#层填料上方引入萃取塔1,分离塔9塔釜通过管道与萃取塔再沸器3壳程和DMO热水冷却器6壳程联通,分离塔9塔釜采出的DMO先后与萃取塔再沸器3管程物料和DMO热水冷却器6管程热水间接换热冷却到80℃作为萃取塔1的萃取剂;萃取塔1上升的轻组分通过管道通入萃取塔顶一级冷却器4壳程被管程循环水间接冷却到40℃后进入萃取塔回流罐2,萃取塔回流罐2分离出的气相轻组分通过管道通入萃取塔

二级冷却器5的壳程被管程冷冻水间接冷却到0℃,不凝尾气通过管道输送至尾气回收装置进一步回收尾气中有机物,萃取塔回流罐2通过管道与萃取塔流泵8进口端联通,萃取塔回流泵8出口端分别与萃取塔1顶和DMO精馏装置甲醇回收塔21联通,将萃取塔回流罐2内液相轻组分一部分输送至萃取塔1顶作为回流,一部分作为轻组分采出至DMO精馏装置甲醇回收塔21进一步回收轻组分中的甲醇;萃取塔1塔釜通过管道先后与萃取塔塔釜泵7和分离塔9联通将塔釜DMO和DMC输送至分离塔中部。

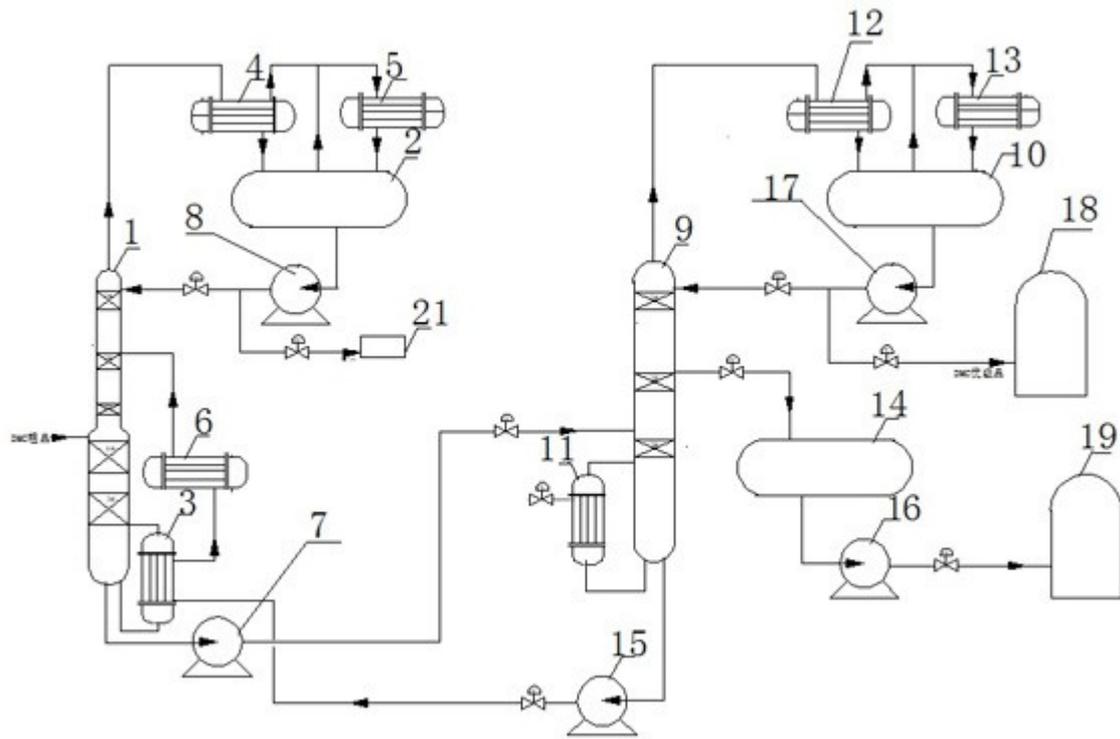


图1