

«Engineering and Consulting PFA Alexander Gadetskiy»

<https://makston-engineering.ru/>

MASTER

Discipline: TOLUENE DIISOCYANATE (TDI). Without the use of phosgene/

Name: Alexander.gadetskiy@inbox.lv

Sign.

Date: 25.09.2019



Аудит технологии. Производство толуилنديизоцианата (ТДИ) на основе без фосгеновых технологий



Dipl. engineer Alexander Gadetskiy, phone: +40 (748) 148 257; e-mail: alexander.gadetskiy@inbox.lv
Certificate of registration on engineering activities and technical consultations № F4/172/17.02.2014
<https://makston-engineering.ru/>

Содержание

1. Введение.....
2. Исходные технологические данные переданные для выполнения аудита.....
3. BFD схема процесса, материальный баланс, краткое описание технологии.....
4. Достаточность и обоснованность опросных листов на оборудование. Ценовые характеристики
5. Достаточность баланса энергоресурсов для обоснованности конфигурации ОЗХ и очистных сооружений производственных стоков.....
6. Базовое проектирование, создание реплики, лицензионные права
7. Выводы и рекомендации применительно к коммерциализации процесса.....

Приложения

Приложение 1. Симуляция процесса выполненная в Aspen Plus.

Приложение 2. PFD схемы, описание процесса и материальный баланс

Приложение 3. Характеристика сырья, полуфабрикатов и готовой продукции

Приложение 4. Опросные листы на оборудования и описание оборудования

Приложение 5. Оценка затрат и сроков окупаемости

1. Введение

Технология синтеза толуилنديизоцианата (ТДИ) в классическом варианте заключается в нитровании толуола до динитротолуола, который гидрируют на никелевом скелетном катализаторе до толуолдиамин, далее фосгенируют в жидкой фазе с получением толуилنديизоцианата.

Возможно проведение фосгенирование толуолдиамин в газовой фазе, что сокращает расходы растворителя и энергоресурсов почти в два раза относительно жидкофазного, а так же сокращаются и затраты на строительство.

В отличии от жидкофазного фосгенирования, который давно и хорошо известен, газофазный процесс лицензируется.

Безфосгеновое получение ТДИ основывается на жидкофазном карбонилировании:

- динитротолуола в дихлорбензоле, как растворителе
- толуолдиамин в 2,2,2-трифторэтаноле, как растворителе

Технологические данные переданные на аудит являются полным комплектом материалов дизайн-проекта выполненного для завода ТДИ мощностью 150 т.т/год.

Независимо от способа получения реакционная смесь после ректификации может быть представлена в виде товарных продуктов, как:

- чистый 2,4 –ТДИ (ТДИ 100)
- смесь изомеров: 80% 2.4 – ТДИ и 20% 2.6 – ТДИ (ТДИ 80 или ТДИ 80/20)
- смесь изомеров: 65% 2.4 – ТДИ и 35% 2.6 – ТДИ (ТДИ 65 или ТДИ 65/35)
- чистый 2,6-ТДИ
- модифицированный ТДИ (с использованием соответствующих модификаторов)

Использование в качестве сырья толуолдиамин позволяет сократить стадии процесса, а следовательно и объем инвестиций.

2. Исходные технологические данные переданные для выполнения аудита

Исходные данные **на процесс жидкофазного карбонилирования толуолдиамин с получением чистого 2.4 –ТДИ (ТДИ 100)**, как основного продукта приведены в **Приложениях 1-4**. Общий объем текстового материала составил:

- Симуляция процесса выполненная в Aspen Plus – 28 листов
- PFD схемы, описание процесса и материальный баланс – 154 листа
- Характеристика сырья, полуфабрикатов и готовой продукции – 15 листов
- Опросные листы на оборудования и описание оборудования – 43 листа
- Оценка затрат и сроков окупаемости – 25 листов

Общий объем текстового и табличного материала 546 листов.

Dipl. engineer Alexander Gadetskiy, phone: +40 (748) 148 257; e-mail: alexander.gadetskiy@inbox.lv
Certificate of registration on engineering activities and technical consultations № F4/172/17.02.2014
<https://makston-engineering.ru/>

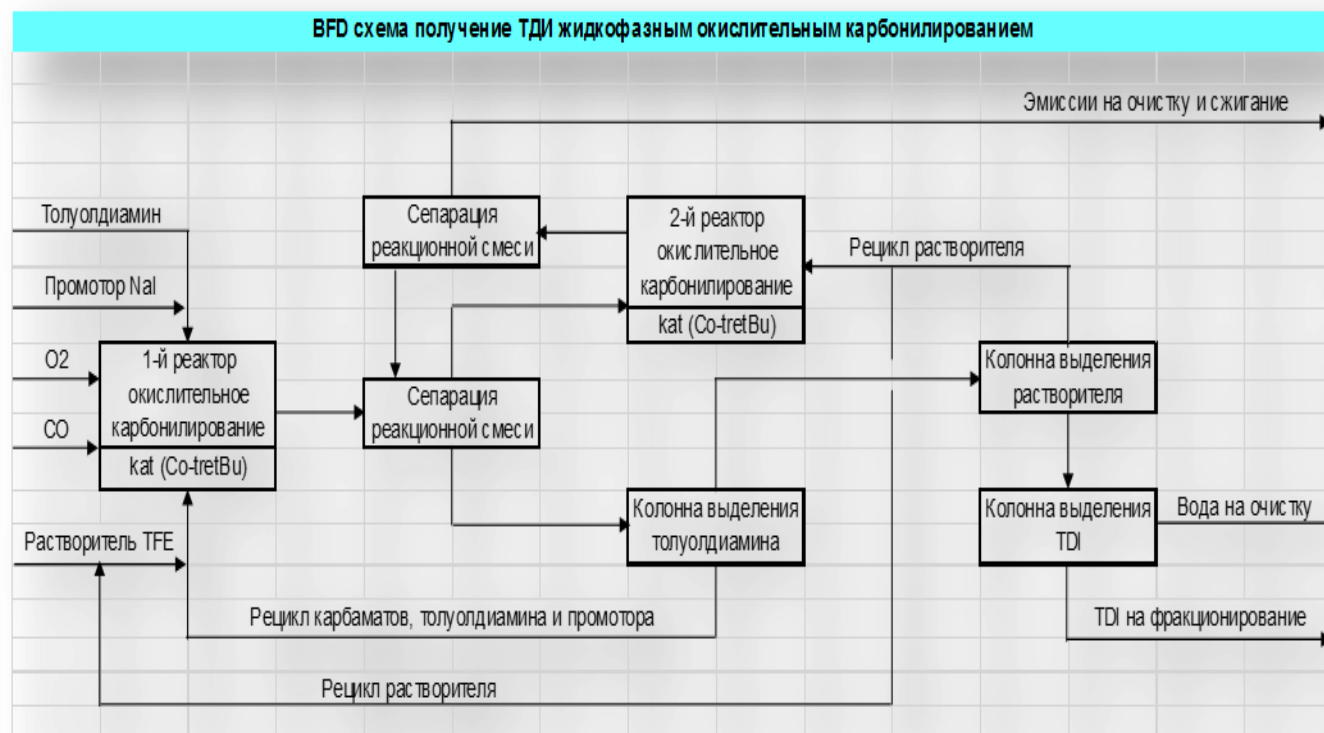
3. BFD схема процесса, материальный баланс и краткое описание технологии

Все стадии процесса **жидкофазного карбонилирования толуолдиамина с получением чистого 2.4 –ТДИ (ТДИ 100)**, как **основного продукта** принципиально отражены на **Схеме 1** и соответствуют симуляция выполненной в Aspen Plus, **Приложение 1**.

На схеме не показано:

- очистка эмиссий, в том числе и сжигание
- регенерация растворителя
- очистка сточных вод процесса
- фракционирования ТДИ по изомерам
- приготовление, очистка и нейтрализация промотора
- производство монооксида углерода и кислорода

Схема 1.



Материальный баланс процесса представлен в **Таблице 1**.

Таблица 1.

Материальный баланс производства ТДИ жидкофазным окислительным карбонилированием				
Сырьё	% масс	т/год	кг/час	
Толуолдиамин, н/м 99% масс	57.84%	100,665.83	12,583.23	
Кислород	15.49%	26,964.97	3,370.62	

Моноксид углерода	26.47%	46,073.12	5,759.14	
2,2,2-трифторэтанол	0.20%	343.22	42.90	
Итого	100.00%	174,047.15	21,755.89	
Продукты переработки	% масс	т/год	кг/час	
Толуилендиизоцианат (ТДИ), н/м 99.7% масс.	82.04%	142,786.12	17,848.26	На четкое фракционирование
Вода на очистку	17.02%	29,615.69	3,701.96	На очистку стоков
Эмиссии	0.47%	815.69	101.96	На сжигание
Тяжелые остатки	0.48%	829.44	103.68	На сжигание
Итого	100.00%	174,046.93	21,755.87	

Реакторный блок окислительного карбонилирования толуолдиамин с использованием стационарного слоя металлоорганического катализатора на алюмосиликатном носителе предполагает работу в двух режимах:

- реактора RE-100 и RE101 работают параллельно
- реактор RE-100 работает, как основной, а RE-101 как дорабатывающий

На BFD схеме показан второй вариант работы, **который был определен Техническим заданием, как предмет аудита технологии.**

При работе параллельно, температура в реакторах 135-145°C при давлении 42-47 бар Работа по второму варианту ведется при температуре в реакторе RE-101 125-135°C и давлении до 40 бар. Реакция протекает в присутствии растворителя 2,2,2-трифторэтанола и промотора – иодида натрия.

Реакционная смесь проходит многоступенчатую рекуперацию тепла и сепарацию после чего жидкие продукты подаются на колонну С-100, а паровая фаза направляется:

- в реактора RE-100 и RE101 в равных соотношениях при работе параллельно
- только в реактор RE-101 при режиме, как дорабатывающего, **Схема 1**

Колонна С-100 работает под давлением 1.3-1.5 бар при температуре верха/куба 55°C/240°C. Верхний продукт колонны состоящий из ТДИ (около 40%), растворителя (около 60%) и воды подается насосом на колонну С-101. Кубовый продукт состоящий из карбаматов (около 75%) и толуолдиамин (около 25%) подается в качестве рецикла на реактор RE-100 и в очень не большой доле на реактор RE-101. В кубе колоны С-100 производится полное извлечение промотора и возвращение в процесс. Предусматривается периодический отбор части кубового продукта на склад тяжелых остатков, по результатам текущих анализов.

Колонна С-101 работает под давлением 1.6-1.9 бар при температуре верха/куба 35°C/95°C. Верхний продукт колонны состоящий из растворителя (около 90%) подается в качестве рецикла на реактора RE-100 и RE-101 в расчетных количествах. Кубовый про-

- регенерация растворителя
- очистка сточных вод процесса
- фракционирования ТДИ по изомерам
- приготовление, очистка и нейтрализация промотора

В отношении производства кислорода и монооксида углерода указывается, что подача производится со стороны с параметрами, которые требуются

6. Базовое проектирование, создание реплики, лицензионные права

Представленные материалы могут быть рассмотрены, как сокращенный базовый проект при условии, что разделы выделенные желтым фоном будут выполнены.

Сокращенный базовый проект.

1. Основные технологические решения. BFD схема процесса
2. Границы проектирования.
3. Спецификация сырья и продукции
4. Описание технологического процесса.
5. Материальный баланс процесса.
6. PFD схемы процесса с указанием перечня потоков.
7. PFD схема с указанием материала оборудования (диаграмма материалов).
8. P&ID схема процесса
9. Итоговый материальный и тепловой баланс. Симуляция процесса
10. Спецификация и потребление энергоносителей
11. Список катализаторов, реагентов, химикатов
12. Список опасных веществ. Листы безопасности (MSDS)

Оборудование и планы расположения.

13. Опросные листы на технологическое оборудование
14. Список оборудования
15. Перечень электродвигателей
16. Планы расположение оборудования

Трубопроводы и планы расположения.

17. Перечень трубопроводов

Разработчики технологии в настоящий момент выполнили:

- выбор металлоорганического катализатора (третбутилата кобальта) на алюмосиликатном носителе. Катализатор коммерчески доступен и лицензия на его производство продается

- реакторный блок выполнен в двух различных технологических конфигурациях, что обеспечивает гибкость процесса

- блок ректификации рассчитан по каждой колонне не только на теоретическое число тарелок, но и подтвержден расчетами Koch-Glitsch с практическими тарелками и расстояниями между ними

- кинетическая модель процесса была запатентована и дополнена разработками авторов, а именно:

* определено соотношение сырья и катализатора

* определена масса катализатора

* определены кинетические параметры в интервале температур от 120 до 180°C и давлений от 35 до 50 бар. Выбраны оптимальные параметры.

* определена и графически представлена конверсия толуолдиамин

7. Выводы и рекомендации применительно к коммерциализации процесса

7.1 Представленные материалы являются наиболее полными из всех известных дизайн-проектов по безфосгеновому производству ТДИ.

7.2 Выполнение базового проекта является необходимым и обязательным условием.

7.3 Использование в качестве растворителя 2,2,2-трифторэтанола является узким местом этого процесса, так как его выпуск очень ограничен.

7.4 Использование в качестве промотора иодида натрия требует применения коррозионно стойких сталей и сплавов

7.5 Использование реакторных блоков окислительного карбонилирования толуолдиамин с давлениями до 50 бар проигрывает классическим реакторным блокам фосгенирования, как по стоимости оборудования, так и по операционным затратам

7.6 Выполненные технико-экономические расчеты являются достаточно полными и требуют уточнения только применительно к стране строительства.

7.7 Лицензирование процесса возможно, но не существует общей практики по лицензированию процессов получения ТДИ карбонилированием, так как используемые методы хорошо известны и проработаны.

Особые условия применительно к разработчику технологии

7.8 //

7.9 //

7.10 //

Вывод. Коммерческое использование процесса, а так же его масштабирование вполне допустимо и реализуемо **в странах где запрещено использование фосгена и процесса фосгенирования во всех видах.**

Использование фосгена в технологических процессах не запрещается в РФ, как и во многих других странах. Общий мировой выпуск фосгена на технологические нужды составляет 4 млн.т/год, причем доля фосгена, который вырабатывается в режиме генерации исключительно на объем реактора фосгенирования, непрерывно возрастает. Правила безопасности при использовании фосгена в РФ базируются на общих правилах для хлорных производств. В «Едином тарифно-классификационном справочнике» имеется перечень профессий для химических производств, которые связаны с фосгеном.

Таким образом получение ТДИ в России более предпочтительно осуществлять на основе фосгенирования толуолдиамина, что бы не выстраивать всю цепь процессов от динитротолуола. На рынке вторичных технологий и оборудования приобретение процесса ТДИ не является проблемой и так же легко создается технологическая реплика.