

AFINA CHEMISTRY BASIC DESIGN S.R.L.

afinachem.design@gmail.com

MASTER

Discipline: PROCESS: Dimethyl carbonate, oxycarbonylation of methanol, methyl nitrite, transesterification of methanol with urea, methyl carbamate, alcoholization of carbamide with glycol, ethylene carbonate, propylene carbonate, methanol phosgenation, methyl chloroformate

Name: Alexander.gadetskiy@inbox.lv

Sign.

Date: 16.03.2024



ООО «ЭНКИ-АФИНА»

Специальная химия.

MASTER

Discipline: PROCESS: Dimethyl carbonate, oxycarbonylation of methanol, methyl nitrite, transesterification of methanol with urea, methyl carbamate, alcoholization of carbamide with glycol, ethylene carbonate, propylene carbonate, methanol phosgenation, methyl chloroformate

Name: enkvafina@gmail.com

Sign.

Date: 16.03.2024

Обзор технологий производства диметилкарбоната (карбонилирование, перэтерификация мочевины с метанолом, алкоголиз мочевины гликолями, фосгенирование метанола)



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
Certificate of registration on engineering and technical consultancy activities № J4/918/09.06.2023.
<https://makston-engineering.ru/>

Содержание

1. Введение.....
2. Оксикарбонилирование метанола в жидкой фазе
3. Оксикарбонилирование метанола в паровой фазе (карбонилирование метилнитрита)
4. Переэтерификация мочевины с метанолом
5. Переэтерификация этиленкарбоната с метанолом
6. Алкоголиз карбамида пропиленгликолем.....
7. Алкоголиз карбамида моноэтиленгликолем
8. Фосгенирование метанола.....

Сокращения.

ДАК – диалкилкарбонаты. DAC(s) – Dialkyl carbonate(s).

ДМК – диметилкарбонат. DMC – Dimethyl carbonate.

ДМО – демитилоксалат. DMO – Dimethyl Oxalate

ISBL – в границах технологической установки

OSBL – вне границ технологической установки

Приложения.

Приложение 1. BFD, оксикарбонилирование метанола в жидкой фазе.

Приложение 2. BFD, оксикарбонилирование метанола в паровой фазе (карбонилирование метилнитрита).

Приложение 3. BFD, переэтерификация мочевины с метанолом.

Приложение 4. BFD, переэтерификация этиленкарбоната с метанолом

Приложение 5. BFD, алкоголиз карбамида пропиленгликолем.

Приложение 6. BFD, алкоголиз карбамида моноэтиленгликолем.

Приложение 7. BFD, фосгенирование метанола.

Приложение 8. Исходные данные на проектирование ДМК технологий.

Приложение 9. Синтезы с использованием ДАК и ДМК, как альтернативные замены высокотоксичных сырьевых компонентов.

По теме диметилкарбоната ранее выполнено:

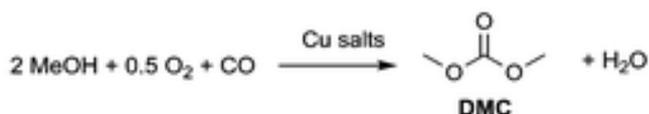
«Производство диметилкарбоната. Мощность от 15.000 до 115.000 т/год. Технологии безфосгеновые и фосгеновые. Базовые проекты, вариант 3. Технологические решения, расчет оборудования» <https://makston-engineering.ru/bazovyy-proyekt-no4-new>

1. Введение

До середины 1980-х годов фосгенирование метанола являлось основным промышленным синтезом диметилкарбоната (ДМК).



В середине 1980-х EniChem разработал более чистый способ получения ДМК на основе окиси углерода и метанола



Техническое задание предполагало составление, в доступном изложении, достаточно подробного экскурса о промышленных способах получения ДМК и предоставление BFD схем процессов, **Приложение 1-7**.

Техническое задание предполагало предоставление принципиальных затраты на строительство установок ДМК, применимость процесса в тех или иных конфигурациях, а также прелиминарные расходные коэффициенты. Перечисленные показатели предоставляются в разумных пределах соразмерно целям отчета.

Долгое время использование ДМК происходило крайне односторонне, а в ряде случаев, он являлся очень неудобным отходом в других процессах производства.

И только в последнее время, использование в органической карбонатной химии, диалкилкарбонатов (ДАК) и в частности ДМК приобрело новые направления. Одна из причин заключается в том, что ДАК являются экологически чистыми сырьевыми компонентами и растворителями. В процессе реакций образуются только спирты и CO_2 , а при использовании в качестве растворителей ДАК легко регенерируются и могут использоваться повторно. Например, ДАК легко заменяют, хлорсодержащие растворители: дихлорметан, хлороформ и т.д.

Получение моноэтиленгликоля, гидрированием ДМК, позволяет исключить схемы с использованием этилена, т.е. строительство пиролизных, что в значительной мере снижает удельные затраты на строительство на тонну моноэтиленгликоля.

ДАК это безопасная и эффективная альтернатива высокотоксичным сырьевым компонентам с хлором (галогенами), такими как:

- метил - и ацилгалогенидам, а также диметилсульфат в реакциях алкилирования и карбонилирования

- фосгену в синтезе уретанов, карбаматов и изоцианатов. Но по нескольким изоцианатам существуют непреодолимые ограничения.

Примеры синтезов, **Приложение 9**.

При нуклеофильном замещении, как хлорная, так и карбонатная группы являются уходящими и если реакция с хлорной группой приводит к образованию солей и вредных отходов, то жертвуя карбонатной группой подобные проблемы исключены.

По этим причинам органические карбонаты все чаще используются в промышленных процессах, количество которых достигает полутора сотен и примерно в половине из них участвует ДМК. **Элегантность в химическом синтезе имеет решающее значение и в практических технологических процессах.**

2. Оксикарбонилирование метанола в жидкой фазе.

2.1 Процесс основан на патентах Anic и BASF (используются исходные названия компаний). Лицензии на процесс имеются: EniChem, Lummus Technology, BASF, General Electric Japan и еще не менее 5-6 менее известных компаний. Первая установка EniChem была построена в 1983 году. Расходные коэффициенты сопоставимы между собой, поэтому приоритеты в покупке определяются географией продаж и предоставляемым технологическим сервисом. В настоящее время мощность установок может достигать 100.000 т/год и более.

2.2 Используемый метанол имеет обычное коммерческое качество. Соляная кислота реактивная, 30% концентрации. Качество кислорода соответствует обычному при воздухоразделении. Чистота окиси углерода не имеет принципиального значения, допускается снижение концентрации до 90% об. Для снижения затрат допускается использование синтез-газа вместо СО, при соотношении $CO:H_2=2:1$. Содержание метана в СО или синтез-газ не лимитируется, так как он не влияет на процесс, но будет повышать затраты на его выделение по мере накопления. Примеси сернистых соединений и ацетилена н/б 1 ppm, это относится и к СО и к синтез-газу.

2.3 Катализатором процесса является хлорид меди (I). Катализатор может работать, как в стационарном слое, т.е на носителе или в виде суспензии в метаноле. При использовании суспензии катализатор выделяется из реакционной массы центрифугиро-

ванием или фильтрацией. Суспензия приготавливается в отдельном емкостном аппарате с мешалкой. Для поддержания активности катализатора, в реакционную массу, дозируется соляная кислота.

2.4 Процесс может работать на одном реакторе или на двух последовательных. Подача окиси углерода и кислорода ведется в оба реактора. Корректировка соотношения CO, O₂, а в случае синтез-газа и H₂, для исключения взрывоопасных концентраций, производится подачей азота. Рецикл в виде азеотропа метанола и ДМК подается только в первый реактор. Карбонилирование при **температуре //////////////// бар.** Реактора имеют внутреннюю облицовку керамической плиткой, или иным коррозионностойким материалом, или выполняются из сплавов устойчивых к галогенидной коррозии.

2.5 Реакционную смесь после реактора охлаждается до 50°C и поступает на дегазацию. Отходящие газы подаются на всас компрессора и возвращаются в процесс. Часть газов сбрасывается на факел, количество определяется исходя из доли инертнов в составе CO или синтез-газа. Жидкая фаза центрифугируется или фильтруется для извлечения катализатора CuCl и его повторного использования без какой-либо регенерации. При работе со стационарным слоем катализатора центрифугирование не требуется.

2.6 Фугат или фильтрат подается на колонну разделения реакционной смеси на два потока. Верх колонны – азеотроп метанола/ДМК и куб колонны – азеотроп вода/ДМК.

Азеотроп метанол/ДМК подается на две колонны для разрушения азеотропа и выделения тяжелого остатка, который с куба колонны отправляется на склад, а азеотроп метанол/ДМК возвращается в процесс.

Азеотроп вода/ДМК подается на две колонны для разрушения азеотропа. Вода отправляется на очистные сооружения, а товарный ДМК подается на склад.

2.7 Схемы с использованием хлорбензола в качестве экстрагента для ДМК позволяют сократить количество колонн в два раза.

2.8 Выход ДМК по метанолу и CO составляет 98,95% и 78,80% соответственно. Побочные продукты: ацетальдегид, уксусная кислота, этилацетат и 1,1-диэтоксиэтан.

2.9 Расходные показатели для выпуска 1 т ДМК:

- метанол на 100% ////////////////

- CO на 100% ////////////////

- O₂ на 100% ////////////////

- хлорбензол на 100% ////////////////

- катализатор ////////////////

- соляная кислота, 30% ////////////////

- вода оборотная ////////////////
- пар водяной, 8 бар ////////////////
- эл. Энергия ////////////////
- вода на очистку ////////////////
- тяжелые остатки ////////////////
- CO₂ и инерты ////////////////

В скобках представлены **расходные //////////////// процесса** с использованием хлорбензола в качестве экстрагента.

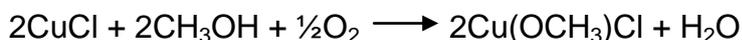
2.10 Качество ДМК

- Purity 99.8 wt.% min
- Color APHA 10 max.
- Acidity (as H₂CO₃) 50 ppm wt max.
- Chlorine (organics compd) 100 ppm wt max.
- Methanol 100 ppm wt max.
- Water 100 ppm wt max.

2.11 Затраты на строительство установки 50.000 т/год, к 2020 году

- ISBL 42 млн. евро
- OSBL 20 млн. евро.

2.12 Химия процесса



3. Оксикарбонилирование метанола в паровой фазе (карбонилирование метилнитрита)

3.1 Процесс основан на патентах, выданных UBE Industries Limited (используются исходные названия компаний). Лицензии на процесс имеются у патентообладателя и нескольких менее известных японских компаний.

3.2 Используемый метанол имеет обычное коммерческое качество. Чистота окиси углерода не имеет принципиального значения, допускается снижение концентрации до 90% об. Для снижения затрат допускается использование синтез-газа вместо CO, при соотношении CO:H₂=2:1. Содержание метана в CO или синтез-газ не лимитируется, так как он не влияет на процесс, но будет повышать затраты на его выделение по мере накопления. Примеси сернистых соединений и ацетилена н/б 1 ppm, это относится и к CO и к синтез-газу.

Оксид азота (II) производят на отдельной установке из азота и кислорода, которые получают на блоке воздухоразделения. Качество кислорода соответствует обычному при воздухоразделении.

Оксид азота (IV) получают окислением оксида азота (II) кислородом воздуха при нормальных условиях.

Оксид азота (III) получают по реакции оксида азота (II) и оксида азота (IV), при температуре ниже минус 21°C (оптимальная минус 40°C). Оксид азота (III) неустойчивое соединение и поэтому сразу же отправляется на реакцию с метанолом.

3.3 Катализатором процесса является галогенидный комплекс палладия (II) с хлоридом меди (I) на активированном угле. Добавление хлорида меди, как сокатализатора, позволяет избежать восстановление палладия (II) до палладия (0), поскольку последний катализирует образование диметилноксала (ДМО).

3.4 Метанол при 50°C/2.5-3.0 бар вступает в реакцию с оксидом азота (III) с образованием метилнитрита и воды. Процесс ведется в насадочной колонне, противотоком. Конверсия метанола 14,8% мол. и селективностью по метилнитриту 99,6% мол.

3.5 Монооксид углерода **////////// в реакция** с метил нитритом с образованием ДМК и оксида азота (II). Процесс изотермический, ведется в трубчатом реакторе, трубки которого заполнены катализатором. Конверсия монооксида углерода 26% мол. и селективность по отношению к ДМК составляет 96% мол.

3.6 Реакционная смесь после реактора конденсируется для разделения газов и жидких продуктов. Оксид азота (II) рециклм возвращается на синтез оксида азота (III).

3.7 Азеотроп метанол/ДМК **////////// подается** на две колонны азеотропной дистилляции для разрушения азеотропа и выделения ДМО. Первая колонна работает **при ////////// бар**. Кубовым продуктом является товарный ДМК, с верха колонны отбирается азеотроп метанол/ДМК **////////// мас.%,** который подается на вторую колонну. Вторая колонна **работает //////////,** кубовым продуктом является метанол, который после очистки от ДМО возвращается на синтез метилнитрита, с верха колонны отбирается исходный азеотроп метанол/ДМК (70:30 масс%), который возвращается в первую колонну.

3.8 Суммарный выход ДМК по СО составляет 92.70%, суммарный выход по диметилноксалу составляет 2.80%. Побочные продукты: деметилноксала, метилхлорформиат. Диметилноксала, после очистки, может бы реализован, как товарный продукт.

3.9 Расходные показатели для выпуска 1 т ДМК:

- метанол на 100% **//////////**

- СО на 100% **//////////**

- O₂ на 100% ////////////////
- NO, на 100% ////////////////
- катализатор ////////////////
- вода оборотная ////////////////
- пар водяной, 8 бар ////////////////
- эл. Энергия ////////////////
- вода на очистку ////////////////
- диметилксалат ////////////////
- CO₂ и инерты ////////////////

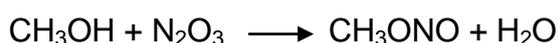
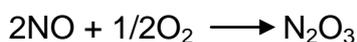
3.10 Качество ДМК

- Purity 99.8 wt.% min
- Color APHA 10 max.
- Acidity (as H₂CO₃) 50 ppm wt max.
- Chlorine (organics compd) 100 ppm wt max.
- Methanol 100 ppm wt max.
- Water 100 ppm wt max.

3.11 Затраты на строительство установки 20.000 т/год, к 2015 году

- ISBL 35 млн. евро
- OSBL 15 млн. евро.

3.12 Химия процесса

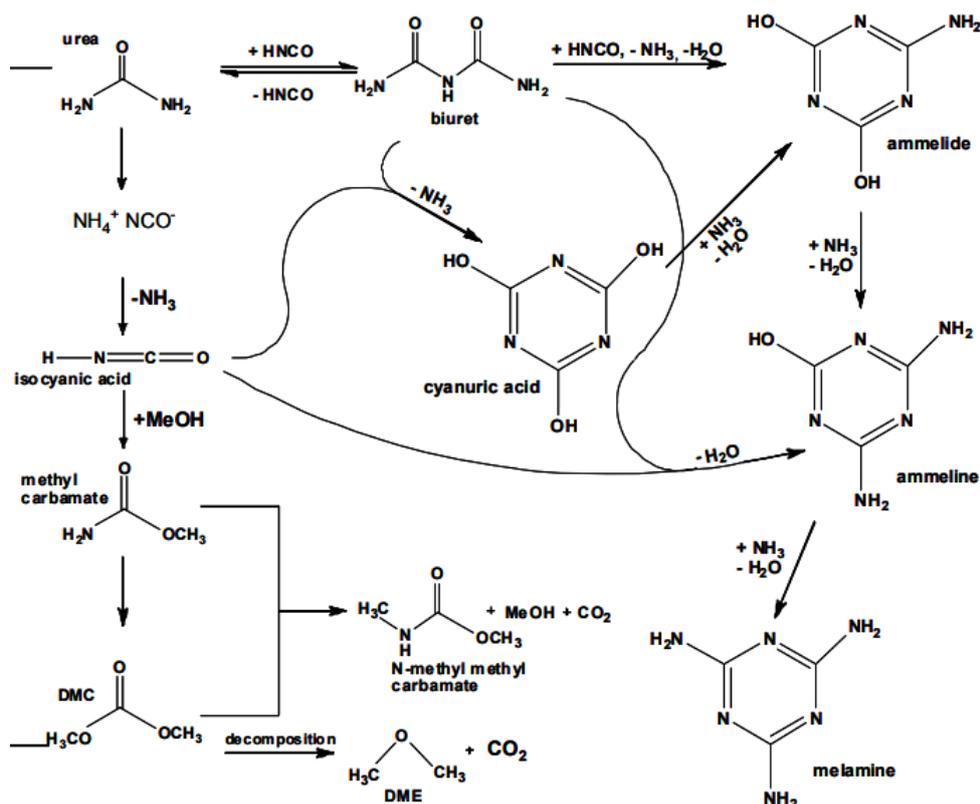


4. Переэтерификация мочевины с метанолом

4.1 Процесс основан на патентах Catalytic Distillation Technologies (CDTECH). Лицензии на процесс не опубликованы.

4.2 Используемые метанол и мочевины, а также растворители диэтилоксалат и диметилэфир триэтиленгликоля имеют обычное коммерческое качество.

Мочевина, взаимодействуя с метанолом образует метилкарбамат, который опять взаимодействуя с метанолом образует диметилкарбонат. Равновесность двух стадий не благоприятна для выхода конечного продукта. Что бы минимизировать взаимодействие между метилкарбаматом и ДМК, а также снизить степень термического разложения ДМК, промежуточные и конечные продукты удаляются из зоны реакции.



4.3 Катализатором для первой степени синтеза является оксид цинка и **формируется** in situ из ZnO. Одним из коммерциализированных катализаторов, в котором оксид алюминия используется в качестве носителя, **имеет следующий масс.**

4.4 Использование диметилового эфира триэтиленгликоля, облегчает **синтеза.**

4.5 Синтез проводится в аппарате реакционно-ректификационного типа, который совмещает в себе и реактор синтеза и колонну дистилляции. Именно такое конструктивное оформление позволяет удалять полуфабрикаты процесса и не допускать взаимодействия с конечными продуктами. **Параметры процесса** **бар.**

Подача мочевины, растворенной в метаноле, **а также** **аппарата.**

Верхняя часть аппарата используется, как зона дистилляции **для** **степенях синтеза.** Аммиак, после конденсации подается на отдельную аммиачную колонну для извлечения чистого жидкого аммиака.

Контур циркуляции реакционной смеси организован через ребойлер обогреваемый паров ВД. Реакционная масса из ребойлера **подается** **колонну.**

Существуют схемы, где для обогрева ребойлера используются пары рециклового метанола с верха первой ректификационной колонны.

4.6 Разделение реакционной смеси (азеотроп диметилкарбоната и метанола) проводится в двух колоннах. В первой колонне азеотроп перегоняют в присутствии диэтилоксалата и метанол возвращается рециклом в процесс, Диметилкарбонат и диэтилоксалат

перегоняются во второй колонне для получения чистого диметилкарбоната и возвращения диэтилоксалата рециклом в процесс.

4.7 Азеотроп метанол/ДМК разделяют в двух колоннах с использованием диэтилоксалата в качестве экстрагента, который подается в первую колонну и повышает дефлегму метанола по сравнению с ДМК. Первая колонна **работает ////////////// бар**. Пары метанола с верха колонны конденсируются и возвращаются рециклом в зону реакции. Кубовым продуктом является ДМК с диэтилоксалатом, которые подаются на вторую колонну. Вторая колонна **работает ///////////////, кубовым** продуктом является диэтилоксалат, который возвращается в первую колонну, а с верха колонны отбирается товарный ДМК.

4.8 Суммарный выход ДМК по метанолу составляет 98.24%. Аммиак, после очистки, реализуется, как жидкий аммиак.

4.9 Расходные показатели для выпуска 1 т ДМК:

- метанол на 100% //////////////
- мочевины на 100% //////////////
- диэтилоксалат на 100% //////////////
- диметиловый эфир триэтиленгликоля, на 100% //////////////
- катализатор //////////////
- вода оборотная //////////////
- пар водяной, 12 бар //////////////
- эл. Энергия //////////////
- аммиак //////////////

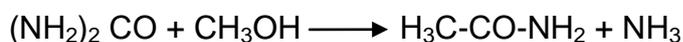
4.10 Качество ДМК

- Purity 99.8 wt.% min
- Color APHA 10 max.
- Acidity (as H₂CO₃) 50 ppm wt max.
- Chlorine (organics compd) 100 ppm wt max.
- Methanol 100 ppm wt max.
- Water 100 ppm wt max.

4.11 Затраты на строительство (расчетные) установок тыс. т/год, к 2018 году

	100	350	750	
- ISBL	37	110	200	млн. евро
- OSBL	25	85	155	млн. евро.

4.12 Химия процесса





5. Переэтерификация этиленкарбоната с метанолом

5.1 Синтез предназначен для технологического процесса, конечным продуктом которого является поликарбонат, и практически не используется для выпуска товарного ДМК. Процесс получения ДМК по этой схеме основан на патентах, выданных Union Carbide, Shell, Asahi (используются исходные названия компаний) и многих других лидеров. Лицензии на процесс имеются у патентообладателей.

5.2 Используемые этилен, двуокись углерода и метанол имеют обычное коммерческое качество.

5.3 Катализатором синтеза этиленкарбоната являются иодиды, бромиды щелочных металлов или аммония. Катализатором переэтерификация этиленкарбоната с метанолом является гидроксид натрия или анионообменные смолы с четвертичным аммонием.

5.4 Реакция диоксида углерода с окисью этилена проходит при температуре 150°C-190°C/40-50 бар. Переэтерификация этиленкарбоната с метанолом при температуре 75°C/1.3-1.7 бар.

5.5 Разделение реакционной смеси (диметилкарбонат, метанол и моноэтиленгликоль) проводится в трех колоннах. В первой колонне отгоняется метанол и возвращается рециклом в процесс, Диметилкарбонат и моноэтиленгликоль перегоняются во второй колонне для получения чистого диметилкарбоната и передачи моноэтиленгликоля в третью колонну для доочистки от тяжелых и реализации, как товарного продукта.

5.6 Конверсия этилена в этиленкарбонат достигает 100%. Выход ДМК составляет 94%. Выход этиленгликоля превышает 99%.

5.7 Расходные показатели для выпуска 1 т ДМК:

////////////////////////////////////

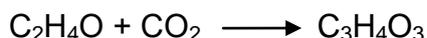
5.8 Качество ДМК

По требованиям производства поликарбоната.

5.9 Затраты на строительство.

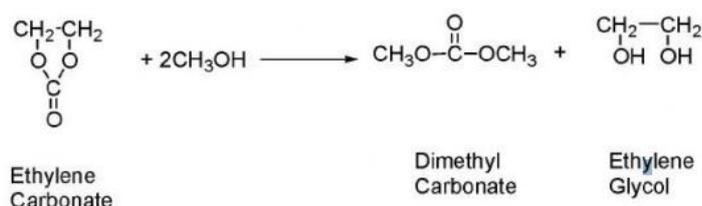
В составе производства поликарбоната

5.10 Химия процесса



окись этилена

этиленкарбонат



6. Алкоголиз карбамида пропиленгликолем

6.1 Процесс получения пропиленкарбоната из карбамида имеет множество патентообладателей и нет смысла в перечислении. Аналогичная ситуация складывается с патентами на синтез ДМК из пропиленкарбоната. И в том и другом случае присутствуют Union Carbide, Shell, Asahi, BASF (используются исходные названия компаний) и многие другие лидеры. Лицензии на процесс в целом, не встречались среди опубликованных.

6.2 Используемые мочевина, пропиленгликоль метанол имеет обычное коммерческое качество.

6.3 Катализатором синтеза пропиленкарбоната являются ацетаты амфотерных металлов, например, ацетат цинка на активированном угле. Имеется применение и более простого катализатора, как оксид магния, носитель в этом случае не используется.

Катализатором переэтерификация пропиленкарбоната с метанолом является гидроксид натрия или анионообменные смолы с четвертичным аммонием, например, DuPont™ AmberLyst™ A26 OH.

6.4 Алкоголиз карбамида пропиленгликолем **проходит //////////////// бар**. Аммиак, после выделения из реакционной смеси подается на отдельную аммиачную колонну для извлечения чистого жидкого аммиака.

6.5 Переэтерификация **пропиленкарбоната с метанолом проходит при температуре //////////////// бар**.

6.6 Разделение реакционной смеси (ДМК, метанол и пропиленгликоль) проводится в трех колоннах. В первой колонне отгоняется метанол и возвращается рециклом в процесс, ДМК и пропиленгликоль перегоняются во второй колонне, для получения товарного ДМК и передачи пропиленгликоля в третью колонну, где происходит его доочистка и возвращение рециклом в процесс.

6.7 Выход пропиленкарбоната составляет 84%. Выход ДМК составляет 93%. Выход пропиленгликоля превышает 97%.

6.8 Расходные показатели для выпуска 1 т ДМК:

- метанол на 100% ////////////////

- мочевина на 100% ////////////////

- пропиленгликоль на 100% ////////////////
- катализатор ////////////////
- вода обратная ////////////////
- пар водяной, 13 бар ////////////////
- эл. Энергия ////////////////
- вода на очистку ////////////////
- аммиак ////////////////

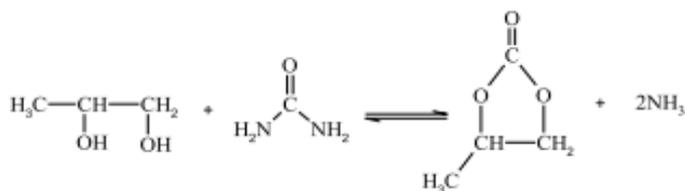
6.9 Качество ДМК

- Purity 99.8 wt.% min
- Color APHA 10 max.
- Acidity (as H₂CO₃) 50 ppm wt max.
- Chlorine (organics compd) 100 ppm wt max.
- Methanol 100 ppm wt max.
- Water 100 ppm wt max.

6.10 Затраты на строительство установки 100.000 т/год, к 2021 году

- ISBL 40 млн. евро
- OSBL 30 млн. евро.

6.11 Химия процесса



7. Алкоголиз карбамида моноэтиленгликолем

Процесс алкоголиза карбамида моноэтиленгликолем (первая стадия) и переэтерификация полученного этиленкарбоната с метанолом в диметилкарбонат (вторая стадия), идентичен процессу алкоголиза карбамида с пропиленгликолем. Незначительные вариации параметров режимов реакции и ректификации, не являются существенными, как различие в каталитических системах.

8. Фосгенирование метанола

8.1 Процесс давно и хорошо изучен, имеющиеся патенты не представляют интереса для коммерциализации, как и лицензирование технологии.

8.2 Фосгенирование метанола (первая стадия) и переэтерификация полученного метилхлорформиата с метанолом (вторая стадия) в диметилкарбонат. **Фосгенирование //////////////// бар.** Процесс ведут в избытке метанола, что позволяет совмещать первую и вторую стадию. Хлороводород, после выделения из реакционной смеси подается в колонну, орошаемую водой с образованием концентрированной соляной кислоты.

8.3 Разделение реакционной смеси (диметилкарбонат, метанол, метилхлорформиат) проводится в трех колоннах. В первой колонне отгоняется метанол и возвращается рециклом в процесс, Диметилкарбонат и метилхлорформиат перегоняются во второй колонне для получения чистого диметилкарбоната и передачи метилхлорформиата в третью колонну для доочистки и реализации, как товарного продукта.

8.4 Расходные показатели для выпуска 1 т ДМК:

- метанол на 100% ////////////////
- фосген на 100% ////////////////
- вода оборотная ////////////////
- пар водяной, 6 бар ////////////////
- холод минус 20°C ////////////////
- эл. Энергия //////////// kWh
- вода на очистку ////////////////
- метилхлорформиат //////////////// (побочный продукт)
- кислота соляная 27% //////////////// (побочный продукт)

8.5 Качество ДМК

- Purity 99.8 wt.% min
- Color APHA 10 max.
- Acidity (as H₂CO₃) 50 ppm wt max.
- Chlorine (organics compd) 100 ppm wt max.
- Methanol 100 ppm wt max.
- Water 100 ppm wt max.

8.6 Затраты на строительство установки 20.000 т/год, к 2015 году (без учета генерации фосгена)

- ISBL 10 млн. долл
- OSBL 8 млн. долл

8.7 Химия процесса.

