

# 尿素法制碳酸丙烯酯研究的新进展

隋 暖

(唐山好誉科技开发有限公司)

**摘要:** 尿素法合成碳酸丙烯酯(以下简称丙碳)是一种绿色经济的生产方式, 概要的介绍了目前我公司研究的新进展, 主要验证原料配比、反应温度、反应时间及催化剂用量对反应速度和丙碳收率的影响, 以及目前合作中试的情况。

**关键词:** 碳酸丙烯酯; 1,2-丙二醇, 催化剂, 丙碳收率

## 一、背景

碳酸丙烯酯是一种性质优良的有机溶剂, 广泛作用于纺织、化妆品、气体分离及电化学领域。丙碳的合成方法主要有光气法、氯丙酮法、环氧丙烷与二氧化碳以及尿素醇解法。目前工业上多采用环氧丙烷与二氧化碳法, 但反应条件苛刻, 反应放热剧烈, 且催化剂不易分离。

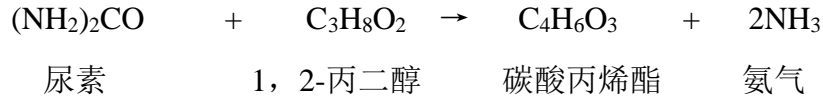
国内碳酸二甲酯多采用酯交换法, 在此工艺中, 作为碳酸二甲酯生产主要原料的丙碳的产能也随着碳酸二甲酯产能的变化而增长。

在酯交换法中, 生产碳酸二甲酯副产 1, 2-丙二醇。随着碳酸二甲酯产能的增大, 副产 1, 2-丙二醇的量也不断增长; 但 1, 2-丙二醇的市场需求量却无法与产量匹配, 而且酯交换法生产 1, 2-丙二醇还要受到生物法生产 1, 2-丙二醇的影响。过量的产能和相对较小的市场需求将导致 1, 2-丙二醇价格低廉甚至无法售出, 直接影响到企业的利益。

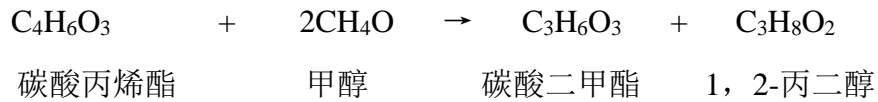
而尿素与 1, 2-丙二醇生产丙碳的方法则完全避开了 1, 2-丙二醇的影响, 酯交换法生产碳酸二甲酯副产的 1, 2-丙二醇作为生产丙碳的原料循环使用, 1, 2-丙二醇销售的问题迎刃而解, 从而在根本上解决酯交换法生产碳酸二甲酯厂家的困境。

## 二、工艺简介

尿素法生产丙碳的方法, 具体反应为:



酯交换法生产碳酸二甲酯：



由上面可以看到，在反应过程中，1,2-丙二醇是生产丙碳的原料，又是生产碳酸二甲酯的副产品，在整个生产过程中实际上等于尿素与甲醇为原料，产品是氨气与碳酸二甲酯。

尿素制丙碳的过程中，1, 2-丙二醇过量，使尿素可以接近完全反应，丙碳收率较高；催化剂可以回收使用；而作为副产物的氨气可以重新回收制作液氨；如公司附近有化肥厂，可与化肥厂联合生产，将副产氨气输送至化肥厂重新制作尿素。丙碳再与甲醇进行酯交换反应，生成碳酸二甲酯与1, 2-丙二醇，整个过程中补充一部分1, 2-丙二醇作为反应物。

优势：反应使用1,2-丙二醇作为原料，避开了1,2-丙二醇市场的影响，更符合未来的发展趋势。

### 三、最新进展

(一)、我公司在2011年6月至2014年底进行了实验室小试，首先进行了釜式间歇实验，后根据釜式实验结果，设计了连续实验方案，并进行了小试验证，得到了一些数据：

- (1) 尿素转化率 100%
- (2) 丙碳收率最高达到 93%
- (3) 釜式反应中催化剂循环使用 50 批次，连续反应使用 20 天未更换
- (4) 釜式反应适宜温度 150~170℃ 反应压力-0.055~ -0.075MPa

(二)、2018年8—10月，为确保中试能够顺利运行，再次进行实验室放大实验，连续运行2个月，验证原料配比、反应温度、反应时间及催化剂用量对反应速度和丙碳收率的影响。

得到以下结论：

(1) 通过调整尿素与1,2-丙二醇的摩尔比 1: 3 ， 1: 2， 1: 1.5， 分别进行 5 组实验，最终确定尿素与1,2-丙二醇的反应最佳摩尔比为 1:2。

(2) 通过调整反应温度 145℃, 150℃, 155℃, 160℃, 165℃, 每个反应温度进行 4 组实验, 最终确定了釜式反应最好控制在 155℃。

(3) 在相同的催化剂用量, 反应温度, 物料配比的条件下, 分别将反应时间控制 1 小时, 1.5 小时, 2 小时, 2.5 小时, 每个时间进行 5 组实验, 最终确定反应时间为 2 小时, 同时也确定了当物料溶解后, 前 60 分钟反应速度较快, 在反应的后 60 分钟时间内, 反应基本完全。

(4) 在 160℃ 反应温度下, 相同的反应时间, 催化剂加量分别为 3%、5%、7%, 分别进行 5 组实验, 最终确定催化剂加量为 5% 时, 丙碳收率就能达到一个理想的状态; 催化剂加量大于 7%, 不利于丙碳的生成。

(5) 催化剂第二次使用时比第一次使用时催化效果好, 并且可以重复进行使用, 实验中重复使用 30 次, 催化剂没有发生失活现象。

(6) 解决了小试实验时, 冷凝器出现白色结晶的问题, 确定了白色结晶为反应过程中的中间产品。通过调整可确保结晶不出现, 从而提高丙碳的收率, 也避免了发生堵塞管道的问题。

(7) 对反应后溶液中的杂质进行了定性, 基本确定反应后溶液中的杂质为原料丙二醇中含有的, 并非反应生成。

(8) 丙碳收率最高达到 96%

(9) 反应压力-0.06~ -0.085MPa

#### 四、中试情况

目前我公司已经与一家公司达成了建设尿素与丙二醇合成碳酸丙烯酯 2000 吨/年中试生产装置的协议。预计该中试装置将试运行 6 个月, 在连续生产中, 验证尿素转化率及碳酸丙烯酯收率是否能达到放大实验的结果。从而, 验证尿素与 1, 2 丙二醇合成碳酸丙烯酯工艺的可行性。

#### 五、尿素法研究的意义

一旦大规模的工业化生产装置开车成功后, 不仅具有明显的节能减排效益, 可为我国目前产能严重过剩的尿素、甲醇行业开辟出一条新出路, 也能为传统的酯交换 DMC 工艺装置改造提供技术支撑, 开拓出 CO<sub>2</sub> 再利用的新途径, 为更加绿色、经济、环保的 DMC 产业提供发展新思路。