POLITECHNIKA ŚLĄSKA

WYDZIAŁ CHEMICZNY

KATEDRA TECHNOLOGII CHEMICZNEJ ORGANICZNEJ I PETROCHEMII

mgr inż. Łukasz Kotyrba

Inżynieria chemiczna

ROZPRAWA DOKTORSKA

Otrzymywanie węglanu propylenu i węglanu dimetylu na drodze podwójnej pętli mocznikowo-glikolowej

Producing of propylene carbonate and dimethyl carbonate via a double urea-glycol loop

Promotor pracy: prof. dr hab. inż. Anna Chrobok

Promotor pomocniczy: dr inż. Agnieszka Siewniak

Opiekun pomocniczy: dr Marek Lukosek

GLIWICE 2024

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Otrzymywanie węglanu propylenu i węglanu dimetylu na drodze podwójnej pętli mocznikowo-glikolowej

mgr inż. Łukasz Kotyrba

Przedmiotem rozprawy doktorskiej było opracowanie metody otrzymywania węglanu propylenu i węglanu dimetylu na drodze podwójnej pętli mocznikowo-glikolowej. Metoda otrzymywania wyżej wymienionych związków chemicznych jest dwuetapowa. Pierwszy etap syntezy polega na alkoholizie mocznika za pomocą glikolu propylenowego, w wyniku której otrzymywany jest węglan propylenu oraz amoniak. Powstający w syntezie amoniak może być zawrócony do procesu otrzymywania mocznika z dwutlenku węgla. Węglan propylenu natomiast może stanowić po procesie oczyszczenia gotowy produkt handlowy bądź też substrat w syntezie węglanu dimetylu. Otrzymywanie węglanu dimetylu polega na transestryfikacji węglanu propylenu i metanolu. Podczas procesu, obok węglanu dimetylu, powstaje również glikol propylenowy, który może być zawrócony do syntezy węglanu propylenu metodą alkoholizy mocznika.

Wykonano przegląd literatury dotyczący metod syntezy węglanu propylenu i węglanu dimetylu. Na jego podstawie uzasadniono słuszność wyboru metody otrzymywania węglanu propylenu i węglanu dimetylu na drodze podwójnej pętli mocznikowo-glikolowej. Przeprowadzono pogłębione studium literaturowe dotyczące syntezy PC metodą alkoholizy mocznika i DMC na drodze transestryfikacji węglanu propylenu metanolem. Na podstawie przeprowadzonego rozpoznania literaturowego można stwierdzić, że w przypadku syntezy PC z PG i mocznika najlepszymi katalizatorami są tlenki i sole cynku oraz magnezu. W przypadku syntezy DMC metodą transestryfikacji węglanu propylenu metanolem, proces prowadzi się w obecności homogenicznego metanolanu sodu, jednak możliwe jest również zastosowanie jako katalizatorów heterogenicznych anionitów czy glinokrzemianów posiadających centra kwasowe Lewisa. Aktywnymi katalizatorami syntezy węglanu dimetylu są również ciecze jonowe.

Pierwszym etapem badań był dobór katalizatora do syntezy węglanu propylenu. Spośród stosowanych katalizatorów cynkowych, magnezowych, wapniowych, cynowych, glinokrzemianowych i krzemionkowych, najwyższą wydajność węglanu propylenu uzyskano w obecności zasadowego węglanu cynku (79%) i tlenku cynku (77%). Katalizatory te były jednak homogeniczne, co utrudniało ich nawrót. Z tego względu do dalszych badań nad syntezą węglanu

propylenu wybrano heterogeniczny katalizator $MgO:SiO_2$ zol-żel 4:1, który cechował się zadowalającą aktywnością i selektywnością w badanej reakcji. Stosując $MgO:SiO_2$ zol-żel 4:1, wydajność PC wyniosła 68% a produktów ubocznych 4-MOD i 5-MOD kolejno 5 i 1%.

Następnie przeprowadzono badania nad wpływem ilości katalizatora, stosunku molowego substratów, czasu i temperatury na przebieg syntezy węglanu propylenu. Wykazano, że syntezę PC w obecności $MgO:SiO_2$ zol-żel 4:1 korzystnie jest prowadzić przez 2 h w temperaturze 170°C z zastosowaniem 2-krotnego nadmiaru PG względem mocznika i z użyciem 0,3% mas. katalizatora. Wydajność reakcji PC w tych warunkach wyniosła 93%. W ramach badań nad kinetyką procesu otrzymywania PC z mocznika i PG wyznaczono model kinetyczny reakcji oraz zależności stałych szybkości reakcji od temperatury. W dalszej kolejności przeprowadzono z powodzeniem próby nawrotu katalizatora i dowiedziono, że $MgO:SiO_2$ zol-żel 4:1 utrzymywał aktywność w 7 cyklach reakcyjnych. Wykazano także, że opracowany sposób otrzymywania węglanu propylenu jest powtarzalny.

Kolejnymi etapami badań było przeniesienie skali procesu (z reaktora o objętości 250 mL na reaktor 1-litrowy) oraz oczyszczenie węglanu propylenu na drodze destylacji. Z powodzeniem przeprowadzono syntezę PC w większej skali a uzyskany surowy produkt posłużył do badań nad oczyszczeniem węglanu propylenu metodą destylacji pod obniżonym ciśnieniem. W wyniku destylacji próżniowej mieszaniny poreakcyjnej uzyskano dwie frakcje, z których pierwsza stanowiła mieszaninę glikolu propylenowego i węglanu propylenu, a druga zawierała PC o czystości >99%, która była końcowym produktem procesu. Pierwszą frakcję, zawierającą mieszaninę PG-PC, poddano destylacji pod ciśnieniem atmosferycznym w celu uzyskania oczyszczonego glikolu propylenowego, który można było zawrócić do kolejnej syntezy PC. Próba nawrotu oczyszczonego PG do syntezy pozwoliła na uzyskanie równie wysokiej wydajności reakcji jak w przypadku użycia wyłącznie świeżego glikolu propylenowego. Tym samym pozytywnie zweryfikowano koncepcję otrzymywania węglanu propylenu metodą alkoholizy mocznika w skali laboratoryjnej. Uzyskane rezultaty badań pozwoliły na określenie założeń do projektu procesowego technologii otrzymywania PC.

Następnie przystąpiono do badań nad syntezą węglanu dimetylu. W pierwszej kolejności przeprowadzono test katalizatorów. Wykorzystano w tym celu zasady organiczne 1,8-diazabicyklo[5.4.0]undek-7-enu, 1,1,3,3-tetrametyloguanidyny i 1,5,7-triazabicyklo[4.4.0]dek--5-enu a także ich sole oraz ciecze jonowe będące solami kwasu siarkowego oraz N,N-dimetyloaminopropyloaminy lub 1-(3-aminopropylo)imidazolu. Wysokie wydajności reakcji (55-57%) uzyskano, stosując zasady organiczne (DBU, TMG i TBD) a także [DBUH]OFP oraz [HTMG]OFP. Do dalszych badań nad syntezą węglanu dimetylu wybrano katalizator [HTMG]OFP.

Następnie przeprowadzono badania nad wpływem stosunku molowego substratów, temperatury, czasu i ilości katalizatora na przebieg syntezy węglanu dimetylu. Ze względu na fakt, że z jednej strony syntezę DMC prowadzono w reaktorze okresowym, a z drugiej strony badana reakcja jest równowagowa, stosunek molowy substratów miał duży wpływ na wydajność reakcji. Najwyższą wydajność reakcji uzyskano dla stosunku molowego metanol:PC wynoszącego 15:1 (79%). Wydajność reakcji DMC dla początkowego stosunku molowego metanol:PC wynoszącego 5:1 i 2:1 osiągnęły wartości kolejno 52-58% i 27-32%. Na podstawie wykonanych badań nad wypływem parametrów na przebieg syntezy DMC, zaproponowano równanie kinetyczne reakcji i-wyznaczono zależności stałych szybkości reakcji od temperatury. W toku dalszych badań wykazano także, że opracowany sposób otrzymywania węglanu dimetylu jest powtarzalny.

Kolejnym etapem badań było oczyszczenie węglanu dimetylu. Metodami destylacyjnymi uzyskano węglan dimetylu o czystości >98%. Przeprowadzony sposób otrzymywania DMC okazał się jednak skomplikowany. Ponadto podczas procesu oczyszczania powstało dużo odpadowych strumieni. Nie udała się także próba nawrotu katalizatora [HTMG]OFP wraz z nieprzereagowanym PC.

Finalnym efektem pracy było przygotowanie koncepcji technologicznej procesu otrzymywania węglanu propylenu metodą alkoholizy mocznika. Założona wydajność instalacji wynosiła 300 ton rocznie węglanu propylenu. Przygotowano bilans masowy, schematy ideowy i technologiczny oraz opis przebiegu procesu i harmonogram pracy a także dokonano specyfikacji aparatów.