

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль) / специализация)

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
(БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)**

На тему: «Разработка технологии совместного получения карбамида и
меламина»

Студент

М.А. Печенина

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.т.н., О.С. Авдякова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Консультант

И.Ю. Усатова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2020

Аннотация

Данная дипломная работа посвящена разработке эффективного совмещения процессов карбамида и меламина.

Выпускная работа состоит из пояснительной записки на 61 страницах, введения, включающего 6 рисунков, 7 таблиц, списка из 53 ссылок, включающего 7 иностранных источников.

Объектом дипломной работы является установка синтеза карбамида на ПАО «Тольяттиазот».

В отдельной части дипломной работы подробно рассказывается о теоретических основах получения карбамида, его технологическая схема, химизм и способы получения меламина из карбамида. Описаны примеры интеграции технологических схем получения меламина и карбамида. Проведен патентный поиск глубиной 10 лет и приведены патенты по совместному получению меламина и карбамида. Выбрана технологическая схема получения меламина из карбамида. Показана принципиальная схема распределения потоков в комплексе аммиак-карбамид-меламин. Проведены расчеты материального и теплового баланса производства меламина. Дан конструкторский расчет реактора синтеза меламина.

Таким образом, эти результаты приводят нас к выводу, что данное использование отходящих газов с производства меланина в производство карбамида эффективное, а совмещение производства меланина и карбамида рациональным и экономически выгодным.

Abstract

This graduation work is devoted to the development of an effective combination of carbamide and melamine processes.

The graduation work consists of an explanatory note on 61 pages, introduction, including 6 figures, 7 tables, the list of 53 references including 7 foreign sources.

The object of the graduation work is carbamide synthesis unit at PJSC Togliattiazot.

The special part of the project gives details about theoretical basis for the production of carbamide, its technological scheme, chemistry and methods for producing melamine from carbamide. The examples of integration of technological schemes for producing melamine and carbamide are described. A patent search for 10 years period was carried out and patents for the joint production of melamine and carbamide are given. The technological scheme for producing melamine from carbamide was selected. A schematic diagram of the distribution of flows in the ammonia- carbamide -melamine complex is shown. The calculations of the material and heat balance of the production of melamine is presented. The design calculation of the melamine fusion reactor is given.

Overall, the results suggest that this use of waste gases from the production of melanin in the production of carbamide is effective, and the combination of the production of melanin and carbamide is rational and cost-effective.

Содержание

Введение.....	5
1 Теоретическая часть.....	7
1.1 Обоснование темы исследования	7
1.2 Теоретические основы производства карбамида.....	8
1.2 Химизм и способы получения меламина.....	11
1.3 Примеры интеграции производства карбамида.....	17
1.4 Патентный поиск по технологиям совместного получения карбамида и меламина	29
2 Технологическая часть	34
2.1 Описание базовой технологии производства карбамида.....	34
2.2 Выбор и описание предлагаемой технологии совместного получения карбамида и меламина	39
3 Расчетная часть.....	44
3.1 Расчет материального баланса реактора синтеза меламина	44
3.2 Расчет теплового баланса реактора синтеза меламина	45
3.3 Конструкционный расчет реактора синтеза меламина	48
Заключение	51
Список используемой литературы	52
Приложение А	58

Введение

Карбамид является высокоэффективным азотным удобрением, кроме того, он используется в производстве в процессах конденсации с формальдегидом, в фармацевтической промышленности для изготовления дезинфицирующих средств, в производстве косметики, в нефтехимической промышленности. Производство карбамида осуществляется на 15 предприятиях России.

Меламин для России является достаточно инновационным продуктом. До 2012 год потребность в меламине полностью покрывалась импортными поставками. Объем мирового рынка меламина составляет 1,5 млн. тонн. Мировой спрос на меламин растет на 4-6% в год. Лидерами мирового рынка меламина являются производители из Германии (68%), США (10%) и Китая (14%) [1]. Первое производство в России было открыто компанией МХК «Еврохим» на Невинномысском Азоте, годовой объем выпуска меламин составляет 50 тыс. тонн в год [2].

Основные потребители меламина – деревообрабатывающая и лакокрасочная промышленности. Меламин является источником получения полимерных материалов (меламин-формальдегидных смол, клеев, пластмасс), гербицидов, фунгицидов, отбеливателей, дубителей, антисептиков, препаратов для дезинфекции. Используется в качестве небелкового источника азота для домашнего скота и даже в производстве бумажных денег для увеличения срока их службы.

В настоящее время потребность в меламине, как ценном химическом продукте, на мировом рынке значительно выше объема производства данного продукта. Расширение спроса на меламин делает актуальным наращивание мощностей его производства.

Если в начале истории основной производства меламина был его синтез из дициандиамида $(\text{NH}_2\text{CN})_2$, то при активном росте крупнотоннажных производств карбамида, этот способ был вытеснен пиролизом карбамида [1].

Поскольку сырьем для производства меламина является карбамид, а побочные продукты производства меламина являются исходными для производства карбамида, то совместное их производство имеет много положительных эффектов, включая снижение вредных выбросов.

Целью работы является разработка эффективного совмещения процессов получения карбамида и меламина.

Задачами представленной работы являются:

- Изучение теоретических основ производства карбамиди и меламина.
- Описание технологических схем производства карбамида и меламина;
- Патентный поиск и выбор интегрированного комплекса карбамид-меламин.
- Проведение технологических расчетов.

1 Теоретическая часть

1.1 Обоснование темы исследования

Первый метод получения меламина был основан на его синтезе из дициандиамида $(\text{NH}_2\text{CN})_2$, который проводился в присутствии жидкого аммиака или раствора аммиака в этаноле при температуре 180-500 °С и давлении 4—20 МПа (40—200 кг/см²).

Организация крупнотоннажных производств карбамида сделала более доступным и экономически выгодным процесс получения меламина из карбамида [3].

Меламин из карбамида может быть получен по одной из двух конкурирующих между собой технологий :

- При низком давлении, с использованием катализаторов.
- При высоком давлении, без катализаторов.

Актуальность совместного производства меламина из карбамида росла наравне с уровнем спроса на меламин. Производство карбамида набирало высокий оборот на крупнотоннажных производствах и тем самым, было экономически выгодно производить меламин именно из карбамида, а не из дициандиамида [3].

Меламин имеет высокую востребованность в промышленности термореактивных пластмасс, 95% выпускаемого меламина идет в дальнейшем на производство меламин-формальдегидных смол. Производство меламин - формальдегидных смол является крупнейшим потребителем меламина, широко используемого в производстве различных продуктов бытового и промышленного назначения [4].

Карбамид широко применяется в сельском хозяйстве, используется как удобрение для урожая, как добавку к корму крупнорогатому скоту, в мебельной индустрии и в фармацевтической [5]. Расширение сфер применения карбамида делает актуальным повышение производительности существующих производств и строительство новых.

За рубежом меламина из карбамида синтезируют как при высоком давлении без катализатора, так и при пониженном давлении с катализатором. Однако, каталитические способы получения при низком давлении характеризуются менее сложной технологической схемой, простотой технологического оборудования по сравнению с некаталитическими способами высокого давления. Поэтому организация новых производств в России должна опираться на оптимальные условия и прогрессивные технологии производства меламина. Именно такими являются интегрированные схемы получения карбамида и меламина [6].

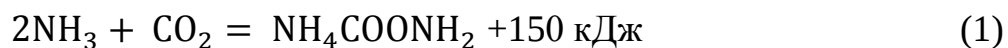
Поскольку предполагается интегрировать технологии карбамида и меламина, поэтому рассмотрим теоретические основы обоих процессов.

1.2 Теоретические основы производства карбамида

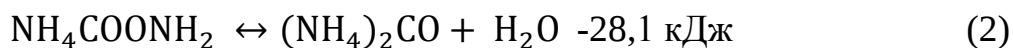
В Германии в 1912 году была построена первая промышленная установка синтеза карбамида (мочевины). С данного периода, начало активно развиваться производство карбамида, немецкие ученые Фихтер и Беккер проводили множество разных исследований по выявлению оптимальных условий для синтеза карбамида. Благодаря данным исследованиям в 1922 году открылась первая промышленная установка для синтеза карбамида, и страны всего мира начали набирать обороты по производству данного удобрения. В 1935 году в СССР начала работу первая установка по синтезу карбамида. Производство совершенствовалось с каждым годом, совершенствовалось технологическое оборудование, мощность агрегатов набирала обороты и новые исследования параметров производства позволяли увеличивать процент выхода продукта. Единичная мощность одного агрегата на сегодняшний день составляет 1500-2000 т/сут и имеет активный рост по показателям [7].

Синтез карбамида происходит в две стадии:

Оксид углерода (VI) с аммиаком образуют карбамат аммония.



Затем происходит дегидратация карбамата аммония



Первая стадия синтеза является экзотермической реакцией, необратима, при больших температурах и давлениях скорость реакции увеличивается и реакция идет до конца. Вторая стадия процесса обратима, и эндотермична. Таким образом, реакция подчиняется правилу Ле-Шателье, в целях повышения выхода продукта необходимо увеличивать температуру процесса и выводить воду из реакционной смеси. В суммарном процессе двух реакций, первая реакция, которой тепловой эффект экзотермический, будет преобладать над реакцией дегидратации карбамата аммония, где тепловой эффект эндотермический, таким образом суммарный процесс реакции образования карбамида является экзотермическим. Количество образовавшегося тепла будет хватать на разогрев колонны синтеза карбамида. Выход карбамида напрямую зависит от температуры процесса, давления, соотношения компонентов и т.д. [8].

Карбамат аммония ($\text{NH}_4\text{COONH}_2$) – вещество, которое образуется на первой стадии синтеза карбамида. Обладает твердым агрегатным состоянием с температурой плавления 152°C , достаточно неустойчивое соединение, которое при повышении температуры разлагается с выделением аммиака и оксида углерода (IV). Образование карбамида из карбамата аммония происходит только в жидком состоянии фазы. Из этого следует, что минимальная температура при которой происходит синтез карбамида должна быть равной температуре плавления карбамата аммония, 152°C [9].

Приведённые в таблице 1 зависимости показывают минимальную температуру и давление процесса синтеза карбамида - 152°C и 8,33 Мпа. При данных параметрах выход продукта не максимален, поэтому процесс ведут при более высокой температуре. Благодаря многократным исследованиям, выявлена наиболее подходящая температура для синтеза карбамида - 220°C и

давление около 35 МПа. Однако, следует учесть факт активной коррозии оборудования, и поэтому процесс ведут при 180-200°C и давлении 18-20 МПа [10].

Таблица 1 – Зависимость давления паров над карбаматом аммония от температуры

Температура, °C	20	50	100	132	152	205
Давления пара, МПа	0,0117	0,0658	0,842	3,84	8,33	26,0

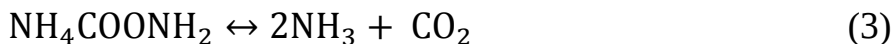
Избыток оксида углерода (IV) не играет важной роли в процессе, весь его объём переходит в газовую фазу, и поэтому синтез карбамида ведется в жидкой фазе. Избыток аммиака существенно влияет на выход карбамида, он связывает влагу, выделяется NH_4OH и равновесие реакции смещается вправо. Следовательно, синтез карбамида проводят в мольном соотношении $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$ равным 2,8-4,5. Большой избыток аммиака используется для компенсации влияния негативного действия воды на процент выход карбамида [11].

На выход мочевины влияет так же продолжительность процесса, при увеличении температуры процесса, время синтеза карбамида уменьшается, и таким образом размер реактора становится меньше. Ссылаясь на многочисленные исследования, известно, что при температурах больше 180 °C, выход карбамида становится максимальным, но если еще больше увеличивать температуру появляются многочисленные побочные продукты, которые нежелательны. Наилучшее время проведения процесса 45-60 мин. Учитывая все вышеперечисленное, выявлены наилучшие условия синтеза карбамида, где выход карбамида по CO_2 составляет 60-65%:

- температура – 180–200°C;
- давление – 18–20 МПа;
- соотношение $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$ – 4,0–4,5;

– время взаимодействия – 50–60 мин.

Получившийся плав, подвергается перегонки с последующим охлаждением и конденсацией паров, при низком давлении и доведением до температуры кипения, для выделения мочевины [12]



В конечном итоге данного процесса получаем водный раствор карбамида с концентрацией 72-76%, который выпаривается до плава, с конечным содержанием карбамида 99,7–99,8% и 0,3% воды. Дальнейшем этапом идет грануляция, она происходит в грануляционных башнях, схема этого процесса схожа с технологией производства гранулирования аммиачной селитры.

Дистилляционные газы, которые имеют в составе CO_2 , NH_3 , водяной пар, следуют на переработку с получением иных видов азотных удобрений или рециркулируются в синтез карбамида [13].

1.2 Химизм и способы получения меламина

Меламин (1,3,5-триазин-2,4,6-триамин.) имеет структурную формулу $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$, кристаллы бесцветные и без запаха, частично растворимые в воде (растворимость примерно 4 г/ л) и большинства органических растворителей.

Циклические цианамиды, к которым относится меламин, обуславливаются энергетической стабильностью ядра триазина. Они термостойки, свето-стойки и обладают химической стойкостью, что объясняет высокий спрос продукта на мировом рынке.

Меламин - основание, при взаимодействии с кислотами получают комплексные соли, которые расщепляются при нагревании. При температуре превышающей 354°C , происходит разложение меламина на NH_3 и мелом [14].

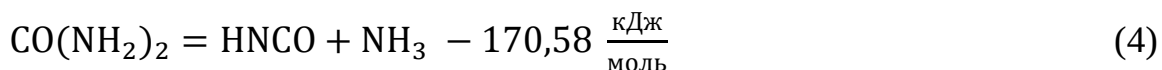
Путем сплавления тиоционата калия с хлоридом аммония в 1834 году впервые получил меламин Либих. Позже, открыли метод синтеза меламина из

дициандиамида ученые Штоль и Краух. Данный метод не был экономически выгодным, проводился при $t = 200-500^{\circ}\text{C}$ и $p = 4-20 \text{ МПа}$. С течением времени, развитием науки, и ростом многочисленных заводов химической промышленности, пришел на смену способ синтеза меламина из карбамида [15].

Синтез меламина можно проводить при разных технологических параметрах, используют технологию с низким давлением и с высоким. При первом случае давление составляет до $0,7 \text{ МПа}$, а температура $350-380^{\circ}\text{C}$ и используется катализатор на основе Al_2O_3 . Во втором случае, наиболее востребованным в мировой промышленности, используется высокое давление $8 - 10 \text{ МПа}$ и температура $380-450^{\circ}\text{C}$, у обоих процессов выход меламина практически одинаков, около 95%, что приводит к их конкуренции [16].

Самым популярным способом получения триазинового продукта является синтез при атмосферном давлении. Стадии производства меламина из карбамида следующие:

Первая стадия - разложение карбамида на аммиак и циановую кислоту :
Процесс проводится при давлении $0,1-0,8 \text{ МПа}$ и температуре $330-350^{\circ}\text{C}$



Вторая стадия – преобразование циановой кислоты в цианамид и далее в меламин. Протекает при данных параметрах : $t = 350 - 420^{\circ}\text{C}$, $p = p_1 \text{ стадии}$



Общая реакция процесса:



Общепринятые значения всех реагирующих компонентов представлены в таблице 2. В итоге, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса для суммарной

реакции составляют: $\Delta H_{298}^0 = 470,09 \text{ кДж/моль}$, $\Delta G_{298}^0 = 65,80 \text{ кДж/моль}$, $\Delta G_{298}^0 = 1311,48 \text{ кДж/моль}$.

Таблица 2 – Стандартные показатели реагирующих компонентов [17]

Название вещества	$\Delta H_{298}^0 \text{ кДж/моль}$	$\Delta G_{298}^0 \text{ кДж/моль}$	$\Delta S_{298}^0 \text{ кДж/моль}$
Мочевина (ж)	-333,52	-197,77	105,59
Мочевина (г)	-324,73	-194,84	-
Меламин (ж)	-71,65	+161,32	149,16
Меламин (г)	-62,01	+170,92	-
NH_3	-394,07	-394,70	213,98
CO_2	-46,09	-16,34	192,32

Базируясь на законе Кирхгофа, можно определить энтальпию реакции:

$$(\partial \Delta H / \partial T)_P = \Delta C_P \text{ или } \Delta H = \int \Delta C_P dT \quad (8)$$

Аналогично, можно представить температурную зависимость энтропии:

$$\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T} \right)_P = \Delta C_P / T \text{ или } \Delta S = \int \frac{\Delta C_P}{T} dT \quad (9)$$

Перемена энтальпии реагента, зависит от плавления меламина или карбида:

$$\Delta H_T^0 - \Delta H = \int_{298}^{T_S} C_{P_S} dT + \Delta H_S + \int_{T_S}^T C_T dT \quad (10)$$

Аналогично, изменение энтропии вещества:

$$S_T^0 - S^0 = \int_{298}^{T_S} \frac{C_{P_S}}{T} dT + \frac{\Delta H_S}{T} + \int_{T_S}^T \frac{C_{P_1}}{T} dT \quad (11)$$

Перемена свободной энергии компонента:

$$\Delta G_T^0 - G_{298}^0 = \int_{298}^{T_S} C_{P_S} dT + \Delta H_S + \int_{T_S}^T C_{P_2} dT - T \int_{298}^{T_S} \frac{C_{P_S}}{T} dT - \frac{T \Delta H_S}{T} - T \int_{T_S}^T \frac{C_{P_2}}{T} dT \quad (12)$$

С помощью интегрирования выше представленного выражения в промежутке температур от 298 до 433 К и от 433 до 552 К, получаются соответствующие выражения, показывающие взаимосвязь температуры от свободной энергии [18]:

$$\Delta G_{298}^{433} = (108900 - 11 \cdot T \ln T - 239 \cdot T) \cdot 4,19, \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G_{433}^{552} = (111000 - 40,6 \cdot T \ln T - 605 \cdot T) \cdot 4,19, \text{кДж/моль} \quad (13)$$

На рисунке А.1 показано изменение свободной энергии процесса синтеза меламина из карбамида от температуры.

При температуре равной 88°C карбамид начинает умягчаться, начинается перераспределение связей в молекуле. Умягченный карбамид переходит в цианат аммония, а он, следовательно, в газообразное состояние:



При температуре больше 132,7 °C наблюдается наибольшая скорость превращения цианата аммония в газообразное состояние. При температуре 325°C начинает интенсивно образовываться меламина, имея жидкое агрегатное состояние [19].

Спектральные методы показывают, что в газообразном состоянии непродиссоциировавших молекул карбамида не обнаружено, и можно сделать вывод, что положение равновесий реакций (5) и (6) определяет состав реакционной смеси.

Материальный баланс по компонентам находящихся в реакции (5) и (6)

$$\begin{aligned} m_{\text{HNCO}} &= m_{\text{HNCO}}^{-x} \\ m_{\text{H}_2\text{NCN}} &= m_{\text{H}_2\text{NCN}}^{+x-y} \\ m_{\text{CO}_2} &= m_{\text{CO}_2}^{+x} m_{\text{NH}_3}^{+y} \end{aligned} \quad (15)$$

Где x – мольная доля циановой кислоты, участвующая в реакции (5), y – мольная доля цианамида, который реагирует в реакции (6);

$m_{\text{HNCO}}, m_{\text{H}_2\text{NCN}}, m_{\text{CO}_2}, m_{\text{NH}_3}$ - мольные концентрации веществ

$m^0_{\text{HNCO}}, m^0_{\text{H}_2\text{NCN}}, m^0_{\text{CO}_2}, m^0_{\text{NH}_3}$ - начальные мольные концентрации веществ.

Константа равновесия реакции (5) представлена как:

$$K = \frac{N_{\text{H}_2\text{NCN}} \cdot N_{\text{CO}_2}}{N_{\text{HNCO}}} = \frac{(m^0_{\text{H}_2\text{NCN}})^{+x-3y} (m^0_{\text{CO}_2})^{+x}}{(m_{\text{HNCO}})^{-2x}} \quad (16)$$

Где $N_{\text{HNCO}}, N_{\text{H}_2\text{NCN}}, N_{\text{CO}_2}$ - мольные доли компонентов реакции.

В температурном режиме 400-1000 К, константа уравнения (5) будет выражаться уравнением:

$$\lg K_2 = -0,5893 + 1241,4/T \quad (17)$$

По результатам расчета уравнения (17) можно сказать, что равновесное состояние данной реакции смещено вправо, и пренебрегать ее обратимостью не стоит [20].

Константа равновесия реакции (6) будет равна:

$$K^3 = \frac{N_{C_3H_6N_6}}{N_{H_2NCN}^3} = \frac{P_{C_3H_6N_6}^{/760}}{(P_{H_2NCN}^{/760})^3} = \frac{P_{C_3H_6N_6}^{.760^2}}{P_{H_2NCN}^3} = \frac{(m_{C_3H_6N_6}^{+y})^2 (\sum m_i^{0-2y})}{(m_{H_2NCN}^{+x-3y})^3} \quad (18)$$

С применением динамического метода при атмосферном давлении, вычисление равновесия реакции (6) можно осуществить на основе рассмотрения работ по паровому давлению меламина в состоянии равновесия с твердым агрегатным состоянием вещества, при 417-615 К.

Взаимосвязанность давления паров $C_3H_6N_6$ и температуры предоставляется уравнением:

$$\lg P_{C_3H_6N_6} = 12,6086 - 6484,9 / T \quad (19)$$

Для определения парового давления цианамида в равновесном состоянии с твердым меламином, необходимо знать параметры H_2NCN и $C_3H_6N_6$ в состоянии идеального газа. Из-за существенного воздействия температуры на энтропийный элемент, в диапазоне температур 300-600 К, давление паров представляется значительно усложненным уравнением:

$$\lg P_{H_2NCN} = 8,0140 - 36171 / T^{1,295} \quad (20)$$

Константа равновесия реакции (6) вычисляется с помощью выше получившихся в уравнениях (12) и (13) $P(C_3H_6N_6)$ и $P(H_2NCN)$:

$$\lg K_3 = -16,5845 + 16447,8 / T \quad (21)$$

С помощью рассчитанных значений K_2 и K_3 можно вычислить состав равновесных газовых смесей в диапазоне температур 360-440 °С, при давлении

равному атмосферному и мольного соотношения аммиака к циановой кислоте, как 1 к 30 [21].

Для последующих расчетов раскроем выражения (16) и (18) для удобного вычисления:

$$K_2 = \frac{(m^0_{H_2NCN}^{+x-3y})(m^0_{CO_2}^{+x})}{(m^0_{HNCO}^{-2x})^2} = 10^{(-0,5893+1241,4/T)} \quad (22)$$

$$K_3 = \frac{(m^0_{C_3H_6N_6}^{+y})(\sum m^0_i^{-2y})^2}{(m^0_{H_2NCN}^{+x-3y})^3} = 10^{(-16,5845+16447,8/T)}$$

(23)

Зная, что начальные мольные концентрации веществ равны нулю, исключая m^0_{HNCO} , то преобразованные выражения имеют вид:

$$\begin{cases} K_2 = \frac{x^2-3xy}{(m^0_{HNCO}^{-2y})^2} \\ K_3 = \frac{y(m^0_{HNCO}^{-2y})^2}{(x-3y)^3} \end{cases} \quad (24)$$

Находя x через y и y через x , получаем:

$$x = \sqrt[3]{\frac{y(m^0_{HNCO}^{-2y})^2}{K_3}} + 3y; y = \frac{x^2 - K_2(m^0_{HNCO}^{-x})^2}{3x} \quad (25)$$

На рисунках А.2 и А.3 изложены результаты расчетов системы уравнений (25)

На приложенных рисунках видим, что равновесная смесь помимо меламина содержит в составе частично непрореагировавшие цианамид и циановую кислоту. Равновесие реакции смещается влево (в сторону исходных веществ), при повышении температуры и соотношения компонентов.

При параметрах процесса : $t = 390^\circ\text{C}$, $\rho = 0,65$ МПа , $b = 5,6$, выход $C_3H_6N_6$ составляет 97- 99% . Для таких параметров, равновесная степень превращения будет 99,4% [22].

Из вышеизложенного материала, можно сделать вывод, что на крупнотоннажном производстве меламина из карбамида в газообразной форме, состояние меламина приближается к химическому равновесию.

1.3 Примеры интеграции производства карбамида

Тесное сплетение производств аммиака и карбамида в один комплекс имеет множество преимуществ, как сбережение природных ресурсов так и меньшие затраты в материальном плане. Многие года ученые искали наиболее выгодные интеграции многих производств, но более успешной, чем взаимодействие аммиака и карбамида не было выявлено.

Используемые компоненты в производстве аммиака и карбамида, дополняют друг друга:

Аммиак, производимый на аммиачной установке, используется в качестве сырья при производстве карбамида;

Двуокись углерода, побочный продукт аммиачного завода, также используется в качестве сырья для синтеза карбамида;

Процесс, используемый для производства аммиака, генерирует отходящее тепло, тогда как процесс, используемый для производства карбамида, требует добавления тепла. Теплообмен между двумя процессами будет достигнут с помощью пара.

Конденсат технологического пара (вода), вырабатываемый заводом по производству карбамида, может быть использован для дополнения технологической воды на аммиачной установке.

Пар, получаемый на аммиачной установке, будет использоваться в качестве технологического пара, в паровых турбинах для привода компрессоров и на установке для производства карбамида, благодаря чему пар будет утилизирован. Вся вода, удаленная из процесса, будет очищена в парогенераторе. Выходящий пар из отпарной колонны будет использоваться в качестве технологического пара; вода на выходе будет использоваться в качестве питательной воды котла [23].

Учитывая сложившуюся интеграцию, правильнее говорить о комплексе Аммиак- Карбамид –Меламин. Далее рассмотрим технологии получения меламина из карбамида.

Данные о производственной мощности заводов по производству меламина в мире представлены в таблице 3. По многочисленным мировым исследованиям проект данных меламиновых установок рассчитан на производительность 30 000 тонн / год для удовлетворения внутренних потребностей, а остальная часть экспортируется [24].

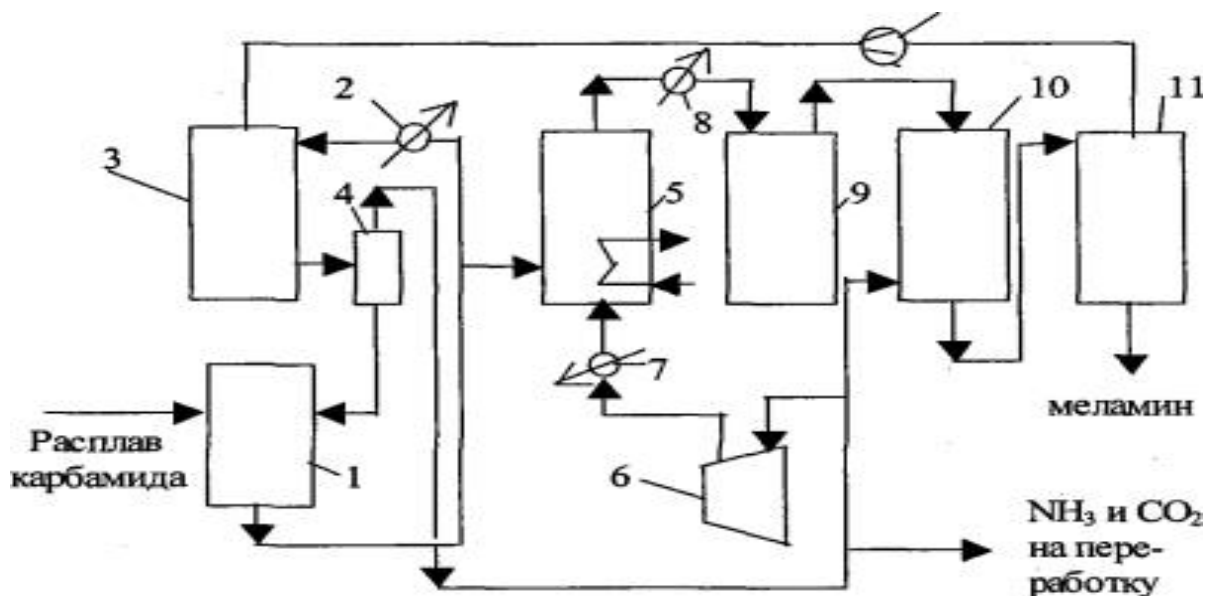
Таблица 3 - Данные о производственной мощности заводов по производству меламина в мире

Название страны	Компания	Производительность (тонн/год)
Германия	BASF	42000
Нидерланды	DSM	90000
Соединенные штаты	melamine Chemical	47000
Япония	Mitsui Toatsu	38000

Процесс фирмы BASF (Badische Anilin and Soda Fabric) производства меламина использует одностадийный реактор, в котором расплавленный карбамид направляется в реактор с псевдоожиженным слоем при температуре 395-400 °С при атмосферном давлении. Используемый катализатор представляет собой оксид алюминия с псевдоожижающим газом, таким как NH_3 и CO_2 . Температуру циркуляции реактора поддерживают с помощью нагревательных солей с расплавленной солью. Продукты, которые выходят из реактора, представляют собой газ, состоящий из смеси меламина и непрореагировавшего карбамида, биурета, аммиака и диоксида углерода.

Катализатор, который принес поток газа, задерживается на циклонном сепараторе в реакторе. Газовая смесь охлаждается в холодильнике до температуры точки кипения газовой смеси продукта. Затем газовая смесь поступает в кристаллизатор, смешивается с отходящим газом, который при температуре 140 °С направляется в кристаллический меламина. Более 98% меламина может кристаллизоваться. Полученные кристаллы меламина

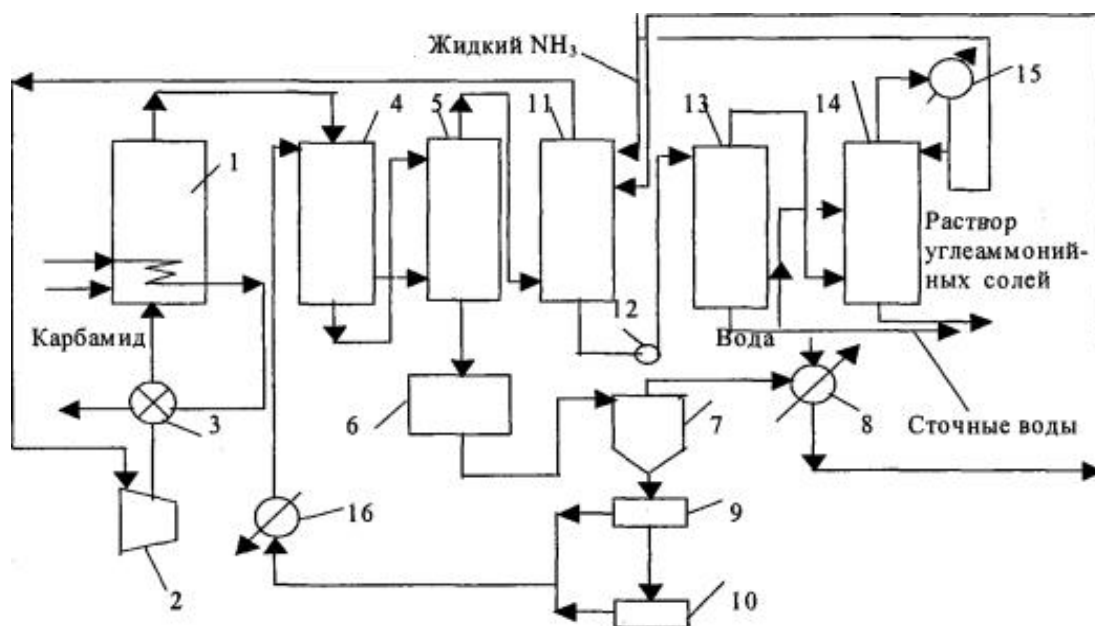
отделяются от газовой смеси с помощью циклона. Рециркулирующий газ из циклона поступает в скруббер или моечную башню, чтобы вывести карбамид из системы. Этот газ используется в качестве псевдоожижающего газа для реактора и охлаждающей среды в кристаллизаторе. Этот процесс может привести к получению меламина с чистотой 99,9% [25]. Схема получения меламина по методу фирмы «BASF» приведена на рисунке 1.



1 - сборник карбамида; 2 и 8 - холодильники; 3 - скруббер;
4 и 11 - сепараторы; 5 - реактор; 6 - турбокомпрессор; 7 - подогреватель;
9 - фильтр; 10- десублиматор; 12- газодувка

Рисунок 1 - Принципиальная технологическая схема получения меламина по методу фирмы «BASF» [25]

На рисунке 2 показана технологическая схема производства меламина по методу фирмы DSM [26]. Здесь также применяют реактор с псевдоожиженным слоем. После стадии синтеза при $t = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $p = 0,7\text{ МПа}$, газовая смесь поступает в колонны улавливания, где охлаждается циркулирующим маточником.



- 1 - реактор; 2 - компрессор; 3 - подогреватель аммиака; 4 и 5 - колонны улавливания; 6 - фильтр отделения примесей; 8 - конденсатор; 9 - гидроциклон; 10 - центрифуга; 11 и 14 - абсорберы; 12 - насос; 13 - десорбер; 15 - конденсатор аммиака; 16 - подогреватель маточника

Рисунок 2 – Принципиальная технологическая схема производства меламина по методу фирмы «DSM» [26]

Образующийся 7% раствор меламина проходит фильтрацию и кристаллизуется. Далее через центрифугу выделяют 50% раствор, который перекристаллизовывают при температуре 100°C с помощью угля и диоксида углерода. Маточник направляют в колонну улавливания. Меламин снова кристаллизуют в вакууме и сушат горячим воздухом при 150°C. После кристаллизации, паровую смесь, промывают раствором углеаммиачных солей (УАС) и жидким аммиаком. Очищенный аммиак возвращается на стадию синтеза меламина, а раствор углеаммонийных солей возвращается в производство карбамида. [26].

При сравнении этих двух методов, можем сделать вывод, что способ фирмы BASF намного лучше и проще в сравнении эксплуатационных характеристик оборудования, чем способ фирмы DSM. Нидерландский способ, усложняет производство меламина на стадии его перекристаллизации

присутствием сточных вод, но благодаря увеличенному давлению в данном методе аппаратура производства меньше по объёмам, чем в германском методе.

Совместное производство карбамида и меламина рассматривает и японская фирма «Nissan Kagaku». Совместное производство аммиака и карбамида дает значительную экономию в расходе энергетического сырья, такая интеграция процессов представляет собой хороший дуэт в химической промышленности. Производительность оборудования меламина в 10-20 раз ниже производительности аппаратов карбамида. Выпуск меламина примерно на 40% превосходит по требуемым энергетическим затратам чем производство карбамида.

Рассмотрим главные аспекты взаимодействия производства «карбамид-меламин» по данному способу [27]. Меламин синтезируется при 400°C, далее охлаждается при 100-150°C путем снижения давления до атмосферного, смешивается с водой, чтобы избежать разложения вещества.

Далее, от основного продукта отделяют газообразную смесь, состоящую из NH_3 и CO_2 , и рециркулируют в производство карбамида. Повышением давления на стадии сорбции и десорбции увеличивается концентрация УАС. Данная технология приводит к существенным неразумным затратам воды, пара, электроэнергии.

Для избегания лишних трат ресурсов, предполагается извлекать реакционную смесь не вместе, а по отдельности, Газообразные продукты, CO_2 и NH_3 должны выводиться сразу в производство карбамида, а меламин, $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ дросселироваться до атмосферного давления и смешиваться с водой.

Для реализации такого процесса необходимо повысить давление синтеза меламина до давления синтеза карбамида (20 МПа). Возникают сложности с равновесием реакции, оно сместится, но выход продукта практически не уменьшится. Так же при отдельной обработке продуктов реакции, аммиак и диоксид углерода находятся в жидком состоянии, а меламин в газообразном,

из-за этого могут возникнуть трудности с техническим оборудованием, но не возникают проблемы с энергетической эффективностью [28].

Рассмотрим процесс при совместимости производств меламина и карбамида при низком или атмосферном давлении. В данной технологии вся реакционная смесь располагается в газообразной фазе, и охлаждается тоже полным составом. Смесь состоящая из NH_3 и CO_2 , после отделения меламина, подвергается многократным ступеням абсорбции - десорбции, что энергетически очень не выгодно. Поэтому в интеграции производств мочевины и меламина, выигрывает интеграция при повышенном давлении синтеза меламина [29].

Описан процесс получения меламина пиролизом карбамида при температуре 400°C и давлении больше 7 МПа. Далее, смесь поступает в дроссель, где происходит понижение давления до 2,5 МПа и охлаждение смеси до 120°C . Меламин поступает в абсорбер, где абсорбируется раствором УАС, при этом NH_3 и CO_2 выводятся из раствора, пропускают через абсорбцию, где получают смесь УАС и направляют ее в производство карбамида. Далее меламин проходит стадии кристаллизации и сушки [30].

Процесс синтеза меламина можно вести при более низком давлении, но оно должно быть, выше атмосферного. Затем, в течении часа при $t = 100\text{--}200^\circ\text{C}$ осуществляется разбавление смеси холодной водой, содержащей NH_3 , CO_2 . Продукт охлаждается и происходит кристаллизация меламина. Кристаллы выводятся из реакционной смеси и обрабатывают водяным паром для удаления газовой смеси, состоящей из NH_3 и CO_2 . Заключительными стадиями является конденсация пара и подача меламина на резкое охлаждение [31].

Данный процесс неизбежно совместим с производством карбамида, потому что потоки УАС перенаправляются на производство карбамида, а сточные воды производства меламина подвергаются очистке вместе со сточными водами производства карбамида.

Фирма «Chemical Construction Corp» (США) не раз выдвигала различные разработки по новым подходам к производству меламина из карбамида.

Первый из таких методов заключается в производстве меламина из карбамида путем прохождения газового потока, который содержит в своем составе пары карбамида, промежуточные продукты и аммиак, сквозь слой катализатора, состоящего из твердых частиц. В ходе данного процесса получается газ, имеющий в своем составе такие компоненты как: меламина, аммиак и двуокись углерода. Этот газ освобождают от катализатора, доводят до температуры 321°C. Снижение температуры способствует конденсации твердого меламина, его в последствии отделяют от смеси аммиака и двуокиси углерода. Модернизация подхода заключается в использовании частиц активированного алюминия в качестве катализатора, его внутренняя поверхность составляет от 10 до 80 м/г [32].

Второй подход заключается в производстве меламина из парообразного карбамида. При температуре свыше 320 °C карбамид преобразуется в газообразную смесь, которая содержит в большем количестве меламина, а также двуокись углерода, аммиака и следовые количества циановой кислоты. Далее в данную смесь вносят небольшое количество водяного пара. В ходе процесса циановая кислота поддается гидролизу и образует аммиак и диоксид углерода. Образующуюся газовую смесь подвергают охлаждению, и осуществляется конденсация твердого меламина, как и в прошлом способе. Далее производят очистку меламина от остаточных компонентов: аммиака и двуокиси углерода [33].

«Третий метод заключается на действии высоких температур на карбамид, который преобразуется в газовый поток промежуточных продуктов. Далее его пропускают через слой твердого катализатора. Дальнейшие стадии идентичны первому способу. Модернизация метода состоит в том, что впрыск паров аммиака осуществляется при температуре 150-300°C на входе в слой катализатора совместно с потоком, полученным в ходе нагревания карбамида. В результате этих действий скорость реакции каталитического синтеза меламина уменьшается, а также уменьшается температура процесса» [34].

«Четвертый метод производства меламина из карбамида также проходит в газовом потоке под действием повышенной температуры и катализатора. Газообразная смесь содержит аммиак, меламин и двуокись углерода. Охлаждение смеси осуществляют холодным потоком водного раствора. В результате этого конденсируется твердый меламин. Остатки отходящих газов (аммиак и двуокись углерода) отделяют от жидкой суспензии с меламином. Полученную суспензию разделяют на твердый меламин и водный раствор, который возвращается в цикл на охлаждение газового потока.

Отличием метода является подача предварительно ускоренного газообразного потока. Скорость потока увеличивают за счет подачи его вниз по суженному сечению, посредством отклоняющего экрана, а холодный водный раствор вводят под углом к направлению потока газообразной смеси. Чтобы не осуществлялся процесс осаждения меламина, температура поверхности экрана составляет более чем 310°C » [35].

Итальянская фирма «Montecatini Societa Generale per Industria e Chimica» выдвинула метод производства чистого меламина путем двух стадийного процесса из мочевины. Сначала мочевины превращают в меламин в жидком агрегатном состоянии и промежуточные побочные продукты (аммиак, двуокись углерода и др.). Далее от жидкой смеси отделяют двуокись углерода, и реакция осуществляется только в присутствии аммиака. Давление процесса составляет 100-150 атм., действующая температура $250-500^{\circ}\text{C}$ [36].

Французы, а именно фирма «Office National Industriel de azote» предложила метод синтеза меламина, который заключается во взаимодействии расплавленного карбамида и тонко измельченной циануровой кислоты. Условия процесса при этом: соотношение карбамида и кислоты 3:1, температура $300-350^{\circ}\text{C}$ [37].

Еще одной американской компанией «Pittsburgh Chemical Co» был разработан метод синтеза меламина путем нагрева расплавленной соли гуанидина с карбамидом и силикагелем, под температурой $200-250^{\circ}\text{C}$ и атмосферном давлении. Соли гуанидина представлены гидрохлоридом и

нитратом. Соли находятся в избытке. Второй метод заключается в добавке катализатора, который представлен молибдатом аммония [38].

Компания «Stamicarbon N.V.» из Нидерландов разработала три метода производства меламина. Первый заключается в нагревания компонентов, которые содержит карбамид и продукты ее термического разложения в присутствии газообразного аммиака. Температура нагрева составляет 220-450°C. Так же присутствует катализатор с развитой площадью внутренней поверхности. Модернизация метода основана на том, что сжиженный слой катализатора создан за счет газообразного аммиака, в то время как неподвижный слой катализатора имеет температуру в интервале 220-450°C и вносится в выше упомянутый катализатор. Далее его отводят из этого слоя в комплексе с аммиаком. После газовую смесь пропускают через неподвижный слой, получая смесь продуктов из которой выделяют меламина. Вторым методом заключается в изменении соотношения твердого и сжиженного катализаторов (1:10). И последний метод заключается в изменении размера частиц катализаторов. Диаметр частиц неподвижного катализатора в разы больше подвижного [39].

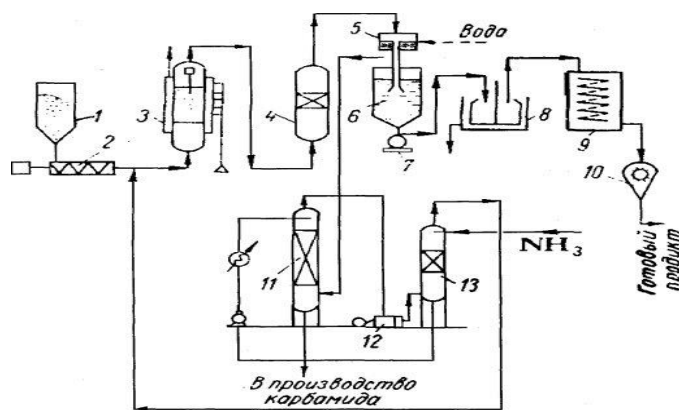
Компания «American Cyanamid Co» из США предложила два метода синтеза меламина. Первый метод основан на захватывании расплавленного карбамида распыляющим газом, имеющего скорость примерно равной скорости звука и подаваемого в слой катализатора совместно с аммиаком [40].

«Вторым методом основан на термическом разложении карбамида на неподвижном слое инертных твердых частиц (некаталитических), например, из шариков из нержавеющей стали. Продукты, которые получились в ходе процесса разложения, активно вступают во взаимодействие во втором слое неподвижного катализатора в присутствии газообразного аммиака и его смеси с азотом с образованием меламина» [41].

Компания «Suddeutsche Kalkstickstoff Akt» из Германии предложила метод получения меламина путем непрерывного нагрева карбамида при атмосферном давлении с непрерывным взаимодействием с потоком аммиака.

«Особенность заключается в использовании псевдооживленного слоя неадсорбционного непористого инертного материала для образования цианата аммония и пропускание паров цианата при температуре 260-450°C через неподвижный слой катализатора. Инертный компонент представлен медными гранулы, которые обладают стойкостью к истиранию и не разрушаются при действии на них цианата аммония или цианирование кислоты. Стенки реактора выполнены из медного материала. В качестве компонентов катализатор содержит ионы фосфата, бората, арсената или сульфата» [42].

Финская компания «Kemira Agro OY» использует метод синтеза меламина, который заключается во взаимодействии жидкого карбамида и горячего аммиачного газа, под давлением 400-200 атм и температуре от 0 до 60°C. Чем выше будет давление, тем больше будет температурный интервал, который зависит от величины парциального давления меламина. В ходе процесса образуется твердый горячий меламина, который в последствии остужают [43]. Способ получения меламина под атмосферным давлением является достаточно перспективным. Схема соответствующая данному методу представлена на рисунке 3.



- 1 - бункер для карбамида; 2 - шнековый питатель;
 3 - реактор с наружным обогревом; 4 - дополнительный реактор;
 5 и 6 - конденсатор-сепаратор; 7 - насос; 8 - центрифуга;
 9 - сушилка; 10 - дробилка; 11 - скруббер; 12 - компрессор; 13 – колонна

Рисунок 3 - Схема синтеза меламина из карбамида при атмосферном давлении

«Синтез осуществляют в газовой фазе с последующим быстрым выделением меламина при охлаждении. В реакторе 3, поддерживается температура около 325°C. Из бункера 1 карбамид посредством шнека 2 поступает в реактор 3, где он разлагается до циановой кислоты и аммиака.

Для создания кипящего слоя используют термостойкие и изнosoустойчивые неметаллические частицы. Линейная скорость в слое, контролируется потоком аммиака. В реакторе 3 образуется смесь паров и циановой кислоты, имеющие температуру 310-330 °C. Далее они поступают в реактор 4, где продуваются через слой катализатора при 425-470 °C. Выход меламина составляет 95%.

Смесь из реактора 4, переходит в конденсатор 5, где охлаждается потоком воды. Там меламина выпадает в осадок, образуя суспензию, которая последовательно сепаратор 6 и центрифугу 8. После разделения суспензии влажный осадок направляется на стадию сушки, а затем на дробление и упаковку.

В свою очередь аммиак и двуокись углерода из сепаратора 6 направляются в скруббер 11. Там их обрабатывают водным раствором для связывая двуокиси углерода. Полученный 40-50% раствор углеаммонийных солей переходит в аппараты для получения карбамида. Неуловленный аммиак из верхней части скруббера вентилятором 12 подаются в колонну 13 для осушки, туда же подается свежий NH_3 . Часть аммиак после сушки направляется на приготовление аммиачной воды для орошения скруббера 11, остальная поступает в реактор 3.

Следуя данной технологии можно получить меламина с чистотой 98%, при этом для синтеза 1 тонны меламина потребуется 3,35 тонн карбамида, а побочных продуктов выделяется менее 1 тонны аммиака и более 1 тонны двуокиси углерода» [43]. Достаточно значительные количества побочных продуктов подается на стадию производства карбамида.

По способу [43]. меламина и карбамид получают при высоких давлениях и высоких температурах, при взаимодействии NH_3 и CO_2 . Происходит

распределение продуктов, меламина образуется путем пиролиза карбамида при 350-400°C. Далее, меламина отделяют от газообразной смеси аммиака и оксида углерода (II) . Отличительная особенность данного патента, заключается в промывки газовой смеси расплавленным карбамидом при 135-270 °C и давлении 50-200 атм [43].

По способу [44] карбамид производят на оборудовании, сделанном по принципу аммиачного десорбера под большим давлением от 130 до 170 бар. Оборудование состоит из десорбера, карбаматного конденсатора, реактора для синтеза карбамида. Отходящие газы, которые являются побочными при синтезе меламина, отбирают из реактора при повышенном давлении (2-30 бар) и направляют обратно в секцию синтеза карбамида при высоком давлении. Отбираемые из реактора газы направляют в секцию конденсации, где давление, создаваемое в этой секции, такое же, как и давление самих отходящих газов. Раствор карбамата в воде из секции синтеза карбамата направляют в секцию конденсации. Конденсация отходящих газов производится раствором карбамата, вследствие чего получается насыщенный водный раствор карбамата. Этот концентрированный раствор подают в реактор синтеза карбамата [44].

1.4 Патентный поиск по технологиям совместного получения карбамида и меламина

Патентный поиск по совместному производству меламина и карбамида был произведен по патентам и товарным знакам интеллектуальной собственности Российской Федерации глубиной 10 лет. Данные о патентах представлены в таблице 4.

Предметом поиска явилось совместное производство меламина и карбамида.

В промышленном получении карбамида (мочевины) и меламина наблюдается постоянно возрастающая потребность в разработке таких совмещенных (интегрированных) способов, в которых отходящие газы технологического процесса синтеза меламина могли бы быть эффективно использованы для получения карбамида (мочевины).

Выше описаны множественные патенты по интегрированным технологиям карбамида и меламина. Патентный поиск за последние 10 лет подтвердил, что интерес к этому направлению исследований не ослабевает. При этом предлагаются способы ведения процессов получения меламина и карбамида под высоким давлением, ведения процесса получения карбамида при высоком давлении, а производства меламина при атмосферном или пониженном.

Наибольший интерес представляют способы с получением меламина по менее сложной схеме, т.е. при низком давлении.

Таблица 4 – Патентная документация

Предмет поиска (объект исследования)	Страна выдачи, вид и номер охранного документа. Классификационный индекс	Заявитель (патенто-обладатель), страна. Номер заявки, дата приоритета, дата публикации	Название изобретения. Цель и сущность изобретения.
1	2	3	4
Совместное производство меламина и карбамида	Пат. US 2017 / 0362188 A1. (США) C07D 251/60	Johannes Henricus MENNEN. Опубл.31.08.2017	INTEGRATED PRODUCTION OF UREA AND MELAMINE. Комплексное производство карбамида и меламина. В зоне производства карбамида образуется поток, содержащий карбамид, воду и карбамат аммония. Этот поток подвергают обработке, предпочтительно включающей отгонку, чтобы отделить водный поток карбамида от остаточных диссоциированных паров карбамата, содержащих аммиак, диоксид углерода и воду. Карбамид подается в зону синтеза меламина и подвергается воздействию условий образования меламина с тем, чтобы образовать меламина и отходящий газ, содержащий диоксид углерода и аммиак. Диссоциированные пары карбамата и меламина отходящий газ подвергаются комбинированной конденсации с образованием разбавленного конденсата меламина отходящего газа [49].
Совместное производство меламина и карбамида	RU 2386621 C2 C07 D251/60 C07/C 273/12	Порро Лино (ИТ) Патентообладатель УРЕА КАЗАЛЕ С.А. (СН) Опубл. 20.04.2010	Интегрированный способ получения мочевины/меламина и соответствующая установка «Изобретение относится, в частности, к так называемому интегрированному способу получения мочевины/меламина, включающему первую стадию, на которой из диоксида углерода и аммиака синтезируют мочевины, и вторую стадию, на которой по меньшей мере часть полученной мочевины используют для синтеза меламина. Настоящее изобретение относится главным образом к интегрированному способу получения мочевины/меламина указанного выше типа, при осуществлении которого путем соответствующей обработки из образующихся при синтезе меламина газов выделяют

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4
Совместное производство меламина и карбамида	RU 2386621 C2 C07 D251/60 C07/C 273/12	Порро Лино (ИТ) Патентообладатель УРЕА КАЗАЛЕ С.А. (CH) Опубл. 20.04.2010	диоксид углерода и аммиак, которые затем снова используют для синтеза мочевины». Цель изобретения уменьшить количество оборудования, необходимого для обработки отходящих газов, и не использовать специальное, достаточно крупное по размерам оборудование.
Совместное производство меламина и карбамида	RU 2446153 C07 C273/12	Зарди Федерико (CH), Стикки Паоло (CH), Брунего Паоло (CH) Патентообладатель УРЕА КАЗАЛЕ С.А. (CH) Опубл. 27.03.2012	Способ совмещенного получения мочевины и меламина Настоящее изобретение относится «к способу совмещенного получения мочевины и меламина, в котором мочевины получают на установке для получения мочевины, выполненной в виде секции синтеза мочевины при высоком давлении и секции извлечения мочевины, причем отходящие газы, являющиеся побочными продуктами синтеза меламина, направляют на повторный цикл в секцию синтеза мочевины при высоком давлении»
Совместное производство меламина и карбамида	US 9765 041 B2 C07D 251/60	Casale SA , Lugano (CH) Патентообладатель УРЕА КАЗАЛЕ С.А. (CH) Опубл. -15.04.2016	Процесс интеграции производства карбамида и меламина. В интегрированном процессе производства карбамида и меламина, «мочевина производится на установке, содержащей секцию синтеза мочевины высокого давления, из которой получают водный раствор, содержащий мочевины, карбамат аммония и аммиак, и секцию извлечения мочевины , которая работает при низком давлении, а меламина производится на меламиновой установке, в которой отходящие газы, являющиеся побочными продуктами синтеза меламина, выводятся из указанной установки при среднем давлении и возвращаются в мочевины высокого давления».

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4
Совместное производ-ство меламин и карбамида	RU 2586702 C2 C07 C273/2	Шадт Арне (АТ), Ноймюллер Кристофер (АТ), Патентообладатель УРЕА КАЗАЛЕ С.А. (СН) Опубл. 10.06.2016	Способ обработки отходящих газов установки для получения меламин. «Изобретение относится к способу обработки отходящих газов, который является частью интегрированного способа получения меламин и мочевины, а также к интегрированной установке для получения мочевины и меламин. Способ использования отходящих газов характеризуется тем, что отходящие газы, выходящие из реактора для синтеза меламин, подаются в промывочную секцию, промытые отходящие газы передаются через трубопровод в установку для получения мочевины, при этом промытые отходящие газы смешиваются с раствором карбамата ниже по потоку от промывочной секции путем подачи раствора карбамата в трубопровод, причем объемное соотношение газов и раствора карбамата, подающегося в трубопровод, составляет от 2:1 до 10:1, при котором внутри трубопровода получается двухфазная смесь газов и раствора карбамата. Изобретение обеспечивает уменьшение коррозии трубопровода».

Выводы по 1 разделу

Рассмотрены физико-химические основы производств карбамида и меламина, выявлены возможные точки соприкосновения этих технологий. Карбамид является сырьем для производства меламина, а побочные продукты производства меламина являются исходными для производства карбамида.

Описаны характеристики методов получения меламина, при разных технологических условиях.

Проведенный анализ литературы и патентный поиск глубиной 10 лет показал постоянный интерес к разработке интегрированных схем получения меламина и карбамида. Основное различие способов заключается в подаче побочных продуктов – аммиака и диоксида углерода в технологический процесс производства карбамида. Трудность заключается в перепадах давления на линиях меламина и карбамида.

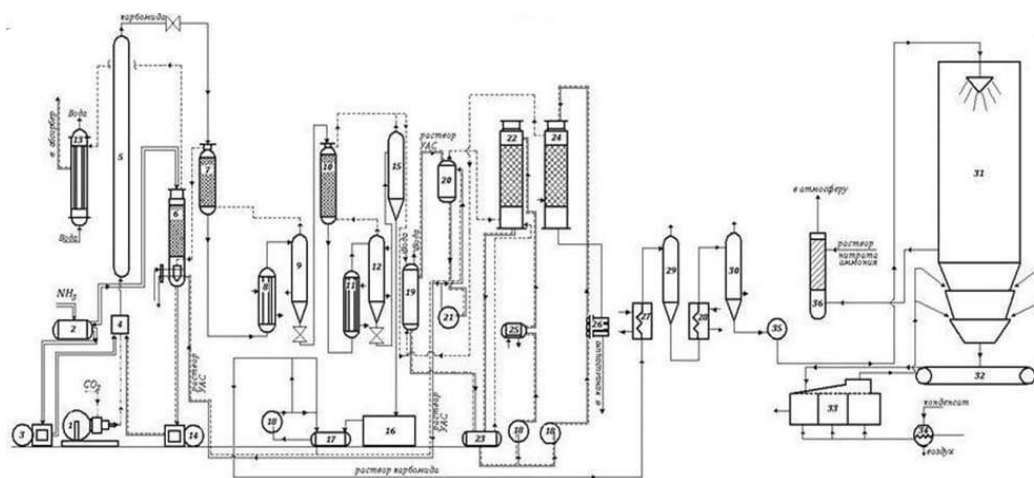
2 Технологическая часть

2.1 Описание базовой технологии производства карбамида

Производство карбамида состоит из нескольких основных стадий, таких как:

- 1) Компрессирование газообразной двуокиси углерода
- 2) Подача жидкого аммиака в реактор
- 3) Синтез карбамида и дистилляции высокого давления
- 4) Дистилляции среднего давления
- 5) Дистилляции низкого давления
- 6) Двухступенчатая вакуум-выпарка
- 7) Гранулирование карбамида

Принципиальная схема получения карбамида показана на рисунке 4.



1 –компрессор; 2,16,23 –емкости; 3,14,18,21,35 – насосы; 4 – смеситель; 5- колонна синтеза; 6,36 – промывные колонны; 7,10 ректификационные колонны; 8,11,34 –подогреватели; 9,12,29, 30 – сепараторы; 13,19 – конденсаторы первой и второй ступени; 15 – вакуумный испаритель; 17 – маслоотделитель; 20 - напорный бак; 22 – абсорбер; 24 – десорбер; 25 – холодильник; 26 - теплообменник; 27,28 - выпарные аппараты для первой и второй ступени; 31 – грануляционная башня; 32 0 транспортер; 33 – аппарат кипящего слоя

Рисунок 4 – Технологическая схема получения карбамида

1) В качестве сырья в производстве карбамида служит двуокись углерода (оксид углерода 4) и жидкий аммиак. Оксид углерода поступает в нижнюю часть скруббера-охладителя, в который также подается циркулирующая вода. Вода поступает и верхнюю часть за счет насоса через холодильник, она нужна для охлаждения двуокиси углерода. Процесс охлаждения циркуляционной воды осуществляется за счет подачи речной воды из общезаводского коллектора в трубную часть теплообменника. Далее охлажденная двуокись, обладающая температурой менее 45°C и давлением более 200 мм. вод. ст. направляется во влагоотделитель MV-11. Для того чтобы обезопасить процесс от взрыва, на входе влагоотделителя установлен клапан FRC-38v, через который подают технологический азот. Далее осушенную двуокись углерода направляют в компрессор 1.

Для того чтобы предотвратить коррозионный процесс оборудования предназначенного для синтеза и дистилляции, на входе в клапан FRC-38v направляют дозированный технологический воздух, который содержит кислорода в двуокиси углерода 0,52-0,6%. Давление подаваемого воздуха регулируется клапаном PCV-27v и составляет не менее 3,5кгс/см². Перегретый пар проходит четыре ступени повышая свое давление от 3,7 до 8,1 МПа. С IV ступени компрессора 1 двуокись углерода, имеющая давление 140-168кгс/см² и температуру не выше 135°C, через буфер MV-10 по отсекающему клапану SD-1v попадает в реактор 5. Он представляет собой вертикальный аппарат колонного типа. Основное его предназначение заключается в получении плава карбамида. В нижней части реактора расположена пара штуцеров, предназначенных для ввода в реактор двуокиси углерода и смеси аммиака с карбаматом. Реактор выполнен из углеродистой стали с толщиной стенки 0,95 см и футерован двумя слоями из нержавеющей стали. Реактор содержит 14 сетчатых тарелок.

Регулировка расхода двуокиси углерода в узле синтеза осуществляется дистанционно:

- изменением степени закрытия клапана PRC-7v (при малой нагрузке),

- изменением скорости вращения ротора турбины ТК-1 в пределах 6800-7400 об/мин (при автоматическом регулировании клапаном FIC-21v),

- изменением скорости вращения турбины ТК-1 и степени закрытия клапана FIC-21v (при дистанционном управлении этим клапаном).

2) $\text{NH}_{3\text{ж}}$ из сборника 2 поступает на всас насосов Р-1А/В/С. В свою очередь в упомянутые насосы он поступает из теплообменников за счет дожимающего насоса Р-5А/В. Он имеет температуру 25-35 °С и действующее давление не менее 20 кгс/см².

Далее $\text{NH}_{3\text{ж}}$ за счет трехплунжерных насосов Р-1А/В/С. Работающих под давлением 16-24 МПа, поступает к эжектору EJ-1. Данный эжектор обеспечивает рабочий поток для подачи карбамата аммония из сепаратора 9 в реактор. Регулировка производительности осуществляется за счет гидромуфты, которая варьирует скорость вращения коленвала насосов. Регулирование осуществляется дистанционно. Давление, под которым аммиак поступает в эжектор, контролируется автоматически за счет запорной иглы эжектора, а также за счет изменения нагрузки насосов.

3) Смесь аммиака, карбамата аммония вводят в нижнюю часть реактора 5. Данная смесь подается из эжектора EJ-1. В данном реакторе реализуются условия: температура 180-190°С; давление 14-16,7 МПа, время пребывания реакционной смеси около 45 мин. Здесь осуществляется реакция образования аммония, его дегидратация и соответственно образование карбамида:



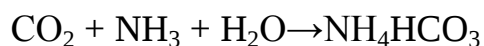
Оптимальным молярным соотношением принято считать: $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O} = (3,2-3,6):1:(0,5-0,7)$.

В данных условиях конверсия двуокиси углерода будет равна 60%. Степень конверсии зависит от температуры, давления, избытка того или иного реагента, количества воды в промежуточных продуктах, инертных газов и воды в самих реагентах.

Плав представляет собой смесь карбамида, карбоната аммония, избытка аммиака и воды, имеет температуру 180-190°C. Он поддается в верхнюю часть отпарной колонны 7 за счет клапана LRC-1v. Отпарная колонна представляет собой вертикальный кожухотрубный теплообменный аппарат пленочного типа. Его предназначение заключается в обеспечении процесса разложения карбамата аммония и отпарки аммиака, паров воды, двуокси углерода. Колонна 7 состоит из трех частей. Каждая трубка теплообменника имеет специальную насадку для ввода плава по касательной к внутренней поверхности трубки: тангенциально направленные отверстия. Процессы, осуществляемые в отпарной колонне происходят из-за стекания плава по трубках, обусловленного массообменом с восходящими газами тепла пара среднего давления MS, которое поддается в кожух колонны при температуре 186-211°C. В зависимости от температуры в нижней части колонны регулируется давление пара MS за счет клапана PRS-29v. Процесс регулирования осуществляется автоматически. Количество раствора в нижней части колонны регулируется клапаном LRS-2v.

4) Раствор карбамида из колонны 7 поддается в верхнюю часть колонны дистилляции среднего давления 10 . Она представлена вертикальным аппаратом, который состоит из трех частей. Раствор подается под давлением 1,4-1,8 МПа. Верхняя часть колонны - сепаратирующая, в ней разделяются дросселированные газы. Сам раствор вступает в масс- и теплообменные процессы с восходящими газами. Конденсат из колонны 7 сливается в конденсатоотводчик MV-4 . Вторичный пар выделившийся из конденсата сливается в кожух колонны. Сам конденсат служит теплоносителем для колонны 10 и поступает в подогреватель 11 . Газы, которые образовались в сепаративной части колонны имеют температуру 138-150 °C, подаются в смеситель ME-1, где орашаются раствором УАС. Раствор УАС подается насосом P-2A/B из промывной колонны 6, через клапан LRS-14v. В кубовом растворе, имеющем температуру 63-78°C

завершается процесс абсорбции двуокиси углерода и образуются газожидкостные смеси:



Тепло, которое выделяется в процессе абсорбции и конденсации поступает в кожухи конденсаторов насыщенного пара. Конденсат из колонны 10 применяют в качестве питательной воды. Также в качестве нее используют конденсат из сети парового конденсата среднего давления, который подается в зону трубного пучка. В нем осуществляется процесс парообразования.

5) Пар, который образовался, поступает в сеть пара низкого давления. Конденсат, который не испарился, за счет сливного штуцера Е-5А, поступает в сеть конденсата низкого давления.

Карбамат аммония (КА) поддается в сепаратор 9. Там он отделяется от газов, приводится к температуре 150-160°C и поступает в реактор 5. КА поддается в реактор за счет эжектора EJ-1, перед которым установлен отсекающий SD-2v.

Регулировка давления в сепараторе 9 осуществляется автоматически, путем сброса газа в клапана PRC-1vA/B, который содержит смесь аммиака, инертных, углекислого газа.

В межтрубном пространстве происходит абсорбция конденсации газов и образуется раствор УАС. Температура процесса 30-45°C. Далее он сливается в сборник и подается в конденсатор среднего давления 19. Аммиак в газообразном состоянии, который выделился из раствора УАС поступает в нижнюю часть скруббера низкого давления 22. Там осуществляется процесс абсорбции аммиака при 35-45°C.

6) Полученный в емкости 16 карбамид направляется в первый испаритель 27. В котором давление составляет 0,33-0,45МПа. Карбамид разогревается до 122-138°C и поступает в сепаратор 29. Далее осуществляется разделение газовой и жидкой фазы. Упаренный раствор

карбамида поддается во второй испаритель 28, а соковый пар - в воздушный конденсатор. Плав карбамида стекает в сборник ME-12, смонтированный на нижнем фланце сепаратора 30, а из сборника поступает на всас центробежного насоса 35, которым плав подается на гранулирование. Для увеличения прочности гранул и уменьшения слеживаемости на всас насосов 35 предусмотрена подача раствора карбамидоформальдегидной смолы.

7) Плав карбамида, имеющий температуру 134-140 °С от насоса 35 поступает в корзину гранулятора ME-8A/B и за счет вращения корзины равномерно разбрызгивается по всему сечению грануляционной башни. Капли плава, падая в восходящем потоке воздуха, кристаллизуется в форме гранул размером 1-4 мм. Охлажденные гранулы падают на ленты транспортеров MT-1A-Д, которыми доставляются к транспортеру 32. Транспортером 32 продукт доставляется на склад готовой продукции [47].

2.2 Выбор и описание предлагаемой технологии совместного получения карбамида и меламина

Каталитические способы получения меламина при низком давлении характеризуются менее сложной технологической схемой, отсутствием сточных вод, простотой аппаратного оформления и меньшими энергетическими затратами по сравнению с некаталитическими способами высокого давления, поэтому выбираем именно такую схему.

Принципиальная схема получения меламина приведена на рисунке 5. А на рисунке 6 приведено примерное распределение потоков при совмещении производств: Аммиак-Карбамид-Меламин.

Конверсия карбамида в меламин проходит при давлении 0,33 МПа и температуре 390°С в псевдооживленном слое катализатора (гидросиликат алюминия). Расплав карбамида подается в нижнюю часть реактора для синтеза 1. Перед входом в реактор расплав карбамида смешивается с аммиаком для распределения сырья по всему объему реактора.

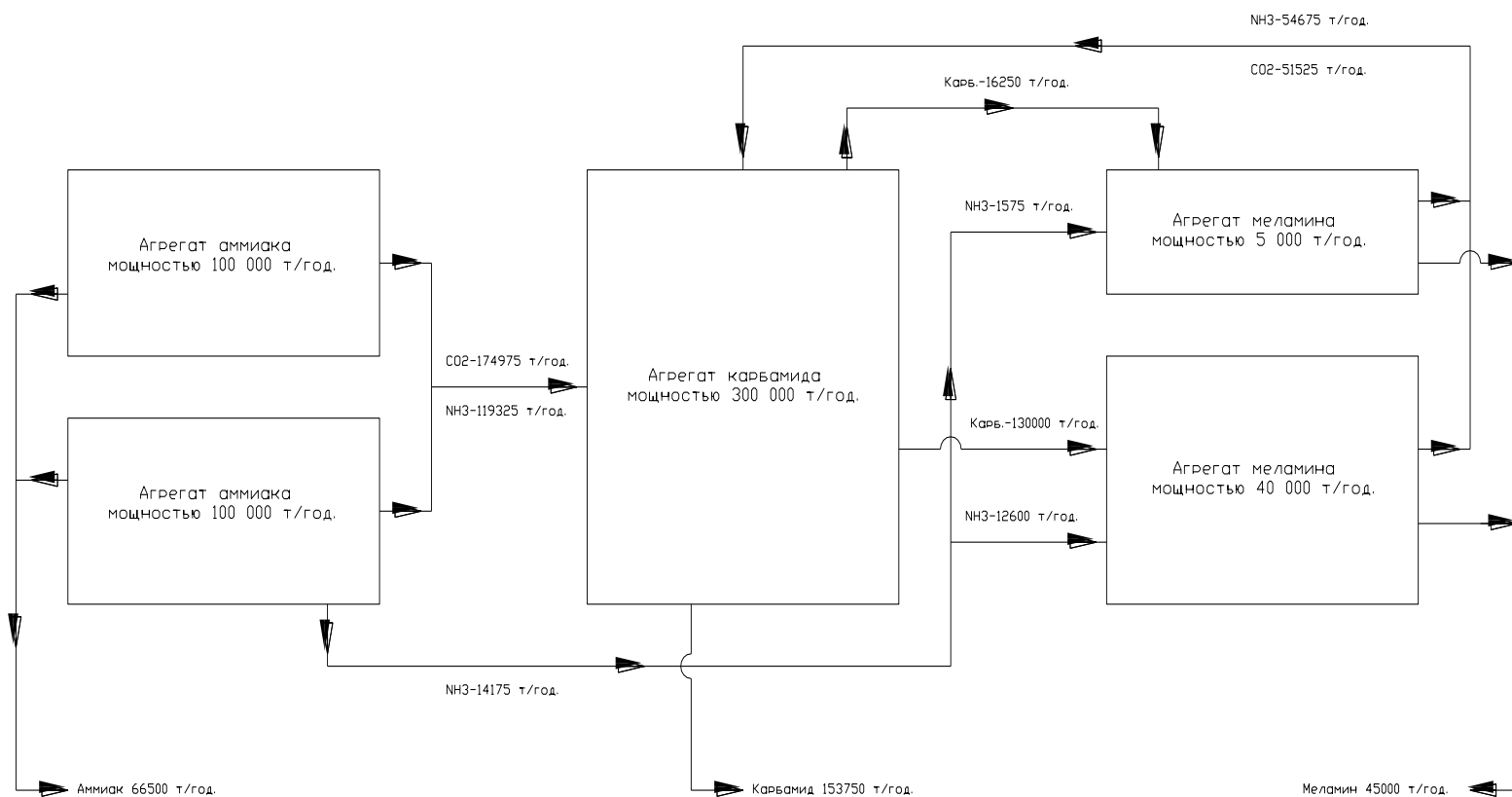


Рисунок 6 – Примерное распределение потоков при интеграции производств: Аммиак- Карбамид- Меламин

Псевдоожижение катализатора производится технологическим газом от циклона 14. Перед поступлением в нижнюю часть реактора 1 псевдоожижающий газ предварительно нагревается в теплообменнике 5 до 390-400°C. Теплоносителем в процессе служит горячий расплав нитрит - нитратных солей. Газовая смесь из реактора охлаждается в теплообменнике реактора 9 до температуры 330°C, при этом кристаллизуются только примеси, которые отделяются в фильтре 4 вместе с унесенным катализатором. Газовая смесь из фильтра 4 поступает в верхнюю часть кристаллизатора 6, где охлаждается до 210°C при смешении с возвращенным технологическим газом из циклона 14.

Из нижней части кристаллизатора 6 технологический газ и кристаллы меламина поступают в циклон меламина 7. Твердый меламин отделяется от газа в циклоне 7, при помощи скребка равномерно распределяется в нижней части циклона и поступает в винтовой конвейер. Технологический газ из верхней части циклона идет на мокрую очистку в скруббер 2. Орошение скруббера осуществляют охлажденным жидким карбамидом, который впрыскивается в верхнюю часть скруббера 2.

При промывке из технологического газа удаляются и выводятся непреобразованная изоциановая кислота, следы карбамида и меламина. Охлаждение вызывает превращение изоциановой кислоты с аммиаком в карбамид. Газожидкостная смесь стекает с верхней части скруббера в нижнюю, где охлаждается с помощью внутренних теплообменников 14 до температуры приблизительно 138 °C. Очищенный технологический газ из скруббера 2 поступает в циклон технического газа 15, откуда двумя потоками направляется (основная часть) на узел кристаллизации и выделения меламина в кристаллизатор 6, а другая часть для использования в качестве псевдоожижающего газа в реакторе 1. А сплав жидкого карбамида с нижней части циклона 15 стекает вниз и возвращается в нижнюю часть скруббера 2.

Выводы по 2 разделу.

В качестве базовой схемы выбрана технологическая схема производств карбамида, действующая на ПАО «Тольяттиазот», данное производство находится в городе Тольятти, и дает хорошие показатели по производству аммиака и карбамида. Для совмещения производств выбрана технологическая схема производства меламина при низком давлении, так как данный способ безопаснее и выгодней, чем способ при высоком давлении.

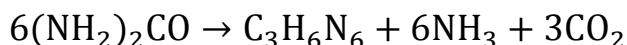
Приведена схема распределения потоков при совместном производстве карбамида и меламина, которая определила мощность производства в 45000 т в год, что легло в основу расчетной части.

Данная разработка позволяет сэкономить природные ресурсы и материальные затраты.

3 Расчетная часть

3.1 Расчет материального баланса реактора синтеза меламина

Получение меламина из карбамида



Расчет вести на 45000 т готового продукта в год. Потеря карбамида 1,8%. Выход меламина 95%.

Молярные массы: Карбамид-60,07 г/моль; Меламин- 126,12 г/моль; Аммиак- 17 г/моль; Диоксид углерода- 44 г/моль.

Необходимо получить 45000 т меламина или

$$n(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6) = 45000000/126,12 = 356,8 \times 10^3 \text{ кмоль.}$$

Поскольку выход составляет 95%, то расход надо вести на $375,6 \times 10^3$ кмолей меламина.

Для получения этого количества меламина потребуется карбамида

$$m((\text{NH}_2)_2\text{CO}) = 375,6 \times 10^3 \times 6 = 2253,6 \times 10^3 \text{ кмолей или } 136793,5 \text{ т.}$$

Из этого количества прореагирует с образованием меламина лишь $356,8 \times 10^3 \times 6 = 2140,8 \times 10^3$ кмолей или 128491,2 т карбамида.

$$\text{Разница составит } 136793,5 - 128491,2 = 8302,3 \text{ т}$$

Но поскольку дополнительно указаны потери карбамида в количестве 1,8 % или 2462,3 т , то приход карбамида должен быть $136793,5 + 2462,3 = 139255,8 \text{ т.}$

А общие потери карбамида составят

$$8302,3 + 2462,3 = 10764,6 \text{ т}$$

Образуется 128491,2 т продуктов:

$$1) \quad n(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6) = 45000000/126,12 = 356,8 \times 10^3 \text{ кмолей}$$

$$2) \quad m(\text{NH}_3) = 356,8 \times 10^3 \times 6 \times 17 = 36393,6 \text{ т}$$

$$3) \quad m(\text{CO}_2) = 356,8 \times 10^3 \times 3 \times 44 = 47097,6 \text{ т}$$

Добавка аммиака к исходному карбамиду препятствует побочному образованию высших продуктов конденсации и улучшает выход меламина.

Поэтому смесь, поступающая на реакцию, содержит 7-9 массовых частей аммиака на 1 массовую часть карбамида. Для расчета принимаем 8 кратное массовое соотношение плав: газ.

Таким образом, на 139255,8 т карбамида приходится аммиака 1114046,4 т.

Общее количество аммиака на выходе составит:

$$1114046,4 + 36393,6 = 1150440 \text{ т}$$

Результаты расчетов сведены в таблицу 5.

Таблица 5 - Материального баланса синтеза меламина

ПРИХОД			РАСХОД		
Вещества	т	%	Вещества	т	%
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	139255,8	11,1	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$	45000	3,6
NH_3	1114046,4	88,9	NH_3	1150440	91,8
			CO_2	47097,6	3,8
			Потери $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	10764,6	0,8
Итого:	1253302,2	100	Итого:	1253302,2	100

3.2 Расчет теплового баланса реактора синтеза меламина

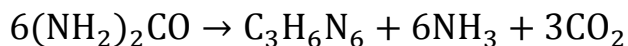
Реакция образования меламина эндотермическая:



Для поддержания течения эндотермической реакции подается аммиак с температурой 350-500°C. Процесс в реакторе проходит в интервале температур 350-450°C.

Условно принимаем для расчета температуру аммиака на входе в реактор равной 500°C, а температуру продуктов реакции на выходе из реактора равной 400°C.

Рассчитаем тепловой эффект реакции на основании закона Гесса.



Величины теплот образования веществ при стандартных условиях, принимающих участие в реакциях и их количество представлены в таблице 6

Таблица 6 - Теплоты образования веществ

Вещество	Количество, кмоль·10 ³	$\Delta H_{\text{обр}}(\text{вещества})$, кДж/моль
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (г.)	2140,8	-333,3
$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ (г.)	356,8	-64,3
NH_3 (г.)	2140,8	-46,19
CO_2 (г.)	1070,4	-393,51

Тепловой эффект реакции при стандартных условиях (298 К).

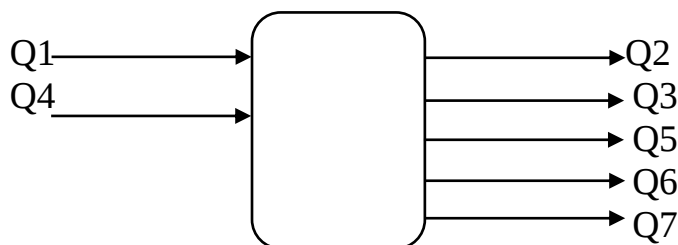
$$\Delta H_{298} = \Delta H_{\text{обр}} \text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6 (\text{г.}) + 6\Delta H_{\text{обр}} \text{NH}_3 (\text{г.}) + 3\Delta H_{\text{обр}} \text{CO}_2 (\text{г.}) - 6\Delta H_{\text{обр}} (\text{NH}_2)_2\text{CO} (\text{г.});$$

$$Q_2 = -\Delta H_{298};$$

$$Q_2 = [64,3 \times 356,8 + 46,19 \times 2140,8 + 393,5 \times 1070,4 - (333,3) \times 2140,8] 10^6 = -170501 \times 10^6 \text{ кДж.}$$

Процесс эндотермический, происходит поглощение теплоты.

Схема тепловых потоков представлена на рисунке 3.



Q1 – физическое тепло карбамида; Q4 – физическое тепло аммиака на входе; Q2 – тепло реакции, Q3 – физическое тепло меламина; Q5 – тепло диоксида углерода, Q6 – физическое тепло аммиака на выходе; Q7- потери тепла

Рисунок 3 – Схема тепловых потоков

Температура реагентов на входе 500 °С

Температура продуктов на выходе 400 °С

Физическое тепло компонентов материального потока на входе и выходе в аппарат рассчитываем по формуле:

$$Q_i = \sum (n \cdot C_p \cdot t) \quad (26)$$

Теплоемкость компонентов реакции по табличным данным

При 500 °С

$$C_p(NH_3) = 2,539 \text{ кДж/кг}^\circ\text{град}$$

При 400 °С

$$C_p(NH_3) = 2,451 \text{ кДж/кг}^\circ\text{град}$$

$$C_p(CO_2) = 0,984 \text{ кДж/кг}^\circ\text{град}$$

$$C_p((NH_2)_2CO) = 88,1 \text{ Дж/К}^\circ\text{моль [49]}$$

$$C_p(C_3H_6N_6) = 28,3 \text{ Дж/К}^\circ\text{моль [49]}$$

Физическое тепло компонентов материального потока на входе:

$$Q_2 = 88,1 \times 250 \times 2140,8 \cdot 10^3 = 47151 \cdot 10^6 \text{ кДж}$$

$$Q_4 = 2,539 \times 1114046,4 \cdot 10^3 \times 500 = 1414282 \cdot 10^6 \text{ кДж}$$

Физическое тепло компонентов материального потока на выходе:

$$Q_4 = 28,3 \times 400 \times 356,8 \cdot 10^3 = 4039 \cdot 10^6 \text{ кДж}$$

$$Q_5 = 0,984 \times 47097,6 \cdot 10^3 \times 400 = 18538 \cdot 10^6 \text{ кДж}$$

$$Q_6 = 2,451 \times 1150440 \cdot 10^3 \times 400 = 1127891 \cdot 10^6 \text{ кДж}$$

Приход тепла составит $1461433 \cdot 10^6$ кДж.

Расход тепла составит $1320968 \cdot 10^6$ кДж.

Тогда потери тепла составят $1461433 \cdot 10^6 - 1320968 \cdot 10^6 = 140465 \cdot 10^6$ кДж

Это составит 9,6%, что соответствует практическим значениям.

Результаты расчетов сведены в таблицу 7

По литературным данным выбраны следующие технологические параметры работы реактора синтеза меламина. Плав карбамида подается под давлением 0,8 МПа при температуре 250°C. Объемная скорость подачи аммиака 500-750 ч⁻¹, температура 500°C. Массовое соотношение плав: газ=1:8. Давление в реакторе 1 Мпа.

Таблица 7 - Теплового баланса синтеза меламина

ПРИХОД	кДж · 10 ⁶	%	РАСХОД	кДж · 10 ⁶	%
Физическое тепло карбамида - Q1	47151	3,2	Тепло реакции - Q2	170500	11,6
			Физическое тепло меламина - Q3	4039	0,3
			Физическое тепло диоксида углерода - Q5	18538	1,3
Физическое тепло аммиака - Q4	1414282	96,8	Физическое тепло аммиака - Q6	1127891	77,2
			Потери тепла - Q7	140465	9,6
Итого:	1461433	100	Итого:	1461433	100

По литературным данным выбраны следующие технологические параметры работы реактора синтеза меламина. Плав карбамида подается под давлением 0,8 МПа при температуре 250°C. Объемная скорость подачи аммиака 500-750 ч⁻¹, температура 500°C. Массовое соотношение плав: газ=1:8. Давление в реакторе 1 Мпа.

Расчетами доказано, что тепла нагретого до 500°C аммиака достаточно для поддержания эндотермической реакции.

3.3 Конструкционный расчет реактора синтеза меламина

Производительность реактора сырьевой части 1233302,2 т в год = 155883,3 кг/ч, при учете рабочих 335 рабочих дней в году.

Плотность сырья = 1 235,35 кг/м³

$$V_C = \frac{G \cdot 22,4}{M} \quad (27)$$

Где, G - расход сырья, кг/ч

ρ - сырья, кг/м³

$$V_C = \frac{155883,3 \cdot 22,4}{77} = 45367,8 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Объём катализатора:

$$V_{\text{кат}} = \frac{45347,8}{500} = 90,7 \text{ м}^3$$

Где, 500-объемная скорость подачи сырья, ч⁻¹

$$V_{\text{CM}} = \frac{G_C \cdot 22,4 \cdot 0,1 \cdot Z \cdot (t + 273)}{P \cdot M_{\text{CM}} \cdot 273} \quad (28)$$

где - G_C расход сырья поступающего в реактор, кг/ч; Z - коэффициент сжимаемости; t - средняя температура в реакторе, °С; M - молекулярная масса сырья; P - давление в реакторе, МПа.

$$V_{\text{CM}} = \frac{155883,3 \cdot 22,4 \cdot 0,1 \cdot 1 \cdot (450 + 273)}{1 \cdot 77 \cdot 273} = 12009,7 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Находим сечение F по объёму смеси и диаметр d :

$$F = \frac{V_{\text{CM}}}{W_{\text{раб}}} \quad (29)$$

$$d = \sqrt{\frac{4 \cdot F}{\pi}} \quad (30)$$

$W_{\text{раб}}$ – скорость движения сырья, 500 ч⁻¹,

$\pi = 3,14$

$$F = \frac{12009,7}{500} = 24 \text{ м}^2$$

$$d = \sqrt{\frac{4 \cdot 24}{3,14}} = 5,5 \text{ м}$$

Определим высоту неподвижного слоя катализатора

$$h_k = \frac{V_k}{F} \quad (31)$$

Где V_k – объём катализатора; F - сечение реактора

$$h_k = \frac{90,7}{24} = 3,7 \text{ м}$$

Реактор заполняют катализатором на 2/3 высоты цилиндрической части аппарата. Из этого следует, что высота цилиндрической части будет равна:

$$h_{\text{цил}} = \frac{h_k * 3}{2} \quad (32)$$

$$h_{\text{цил}} = \frac{3,7 * 3}{2} = 5,55 \text{ м}$$

Общая высота реактора :

$$H = h_{\text{цил}} + 2 * h_{\text{дн}} \quad (33)$$

Где $h_{\text{дн}} = \frac{1}{2} * d$ - высота верхнего и нижнего днища, тем самым высота реактора [54] :

$$H = 5,55 + 5,5 = 10,65 \text{ м}$$

Таким образом, реактор меламина должен иметь габаритные размеры:

Общая высота -10,65 м;

Высота цилиндрической части -5,5 м;

Диаметр – 5,5 м.

Выводы по 3 разделу

Поскольку в технологической схеме производства карбамида материальный баланс не меняется, а изменяются только источники поступления аммиака и диоксида углерода, благодаря этим газам, облегчается решение вопроса по выбросам в атмосферу и упрощается технология производства меламина, то проведен расчет материального и теплового баланса производства меламина мощностью 45000 тонн в год.

Тепловыми расчетами доказано, что тепла восьмикратного объема аммиака, нагретого до 500°C, достаточно для поддержания эндотермической реакции синтеза меламина. Расчетные размеры реактора синтеза меламина - высота 10,5 м, диаметр 5,5 м.

Заключение

Актуальность темы обусловлена тем, что потребность в меламине, как ценном химическом продукте, на мировом рынке значительно выше объема производства данного продукта.

Необходимость интеграции производств карбамида и меламина обусловлена теми фактами, что сырьем для производства меламина является карбамид, а побочные продукты производства меламина являются исходными для производства карбамида.

Рассмотрены теоретические основы получения карбамида и базовая схема производства карбамида.

Описаны химизм и способы получения меламина из карбамида.

Приведены примеры интеграции производств карбамида и меламина.

Проведен патентный поиск глубиной 10 лет, который подтвердил интерес исследователей к теме совместного получения карбамида и меламина.

Выбрана схема производства меламина и показана принципиальная схема интеграции комплекса: Аммиак-Карбамид-Меламин.

Проведен материальный и тепловой балансы производства меламина производительностью 45 тысяч тонн в год. Дан конструкторский расчет реактора синтеза меламина.

В связи с использованием газов с производства меламина возможно достижение экономической выгоды от производства карбамида. Так как данное производство отсутствует в нашем городе, были взяты приблизительные показатели производительности и исходя из них осуществлены расчеты изучаемого современного производства. Считаю данное использование отходящих газов с производства меламина в производстве карбамида эффективным, а совмещение производства меламина и карбамида рациональным и экономически выгодным.

Список используемой литературы

1. Аналитический портал химической промышленности NEWCHEMESTRY.ru новые химические технологии [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=773, свободный - Загл. с экрана.
2. Официальный сайт научно исследовательского и проектного института карбамида [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://niik.ru/technology/technology-melamine/>, свободный - Загл. с экана
3. Maxwell GR .Synthetic nitrogen products. In: Kent and Riegel's handbook of industrial chemistry and biotechnology, 11th ed. New York, NY, Springer, -2007- P. 996–1085.
4. Thomas R, Kulkarni GU .A hydrogen-bonded channel structure formed by a complex of uracil and melamine. Beilstein Journal of Organic Chemistry, -2007-P.17–21.
5. Thompson ME et al. Characterization of melamine-containing and calcium oxalate crystals in three dogs with suspected pet food–induced nephrotoxicosis. Veterinary Pathology, 45- 2008- P.417–426.
6. Salaün, F.; Lewandowski, M.; Vroman, I.; Bedek, G.; Bourbigot, S.: Development and characterisation of flame-retardant fibres from isotactic polypropylene melt-compounded with melamine-formaldehyde microcapsules, Polymer Degradation and Stability 96 -2011- P. 131–143.
7. Воробьев Н. И. Технология связанного азота и азотных удобрений : тексты лекций по одноименному курсу для студентов специальности 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 01 01 «Технология минеральных удобрений, солей и щелочей» очной и заочной форм обучения / Н. И. Воробьев. – Минск : БГТУ, 2011. – 216 с.
8. Мельников Б.П. Производство мочевины /Б.П. Мельников, И.А. Кудрявцева. — Москва: Химия, 1965. — 168с.

9. Атрощенко В. И. Курс технологии связанного азота / В. И. Атрощенко, А. М. Алексеев, А. П. Засорин, и др; под. ред. чл.-корр. АН УССР Атрощенко В. И. — 2-е изд., перераб. и доп. — Москва: Химия, 1968. — 384с.
10. Коршунова В.В. Обзор состояния рынка карбамида [Текст] / В.В. Коршунова. - Дзержинск, 2014. – 156 с.
11. Технология неорганических веществ и минеральных удобрений: учеб. / Е.Я. Мельников, В.П. Салтанова, А.М. Наумова. – М.: Химия, 1983. - 432 с.
12. Мухленова И.П. Основы химической технологии [Текст] / И.П. Мухленова. - М.: Высшая школа, 1991. — 463 с. ил.; Библиогр.: с. 455. – 23 000 экз. - ISBN 5-06-001735-4.
13. Евреинов С.И. Новейшая концепция технологии производства карбамида компании Stamicarbon [Текст] / С.И. Евреинов // Тез. докл. междунар. газохимическом форуме IGCF 09. Ханты-Мансийск, 4-6 марта, 2009 г. – Ханты-Мансийск, 2009. - 73 с.
14. Barbera J et al. Propeller-like hydrogen-bonded banana–melamine complexes inducing helical supramolecular organizations. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, P. 4487–4492.
15. Асфандиярова Л.В. Инновационные пути при проектировании и реализации производства азотных удобрений [Текст] / Л.В. Асфандиярова // Тр. конф. Курган, 20 фев. 2016 г. – Курган.: Изд-во ООО «Аэтерна», 2016. – С. 13-15
16. Зотов А.Т. Мочевина [Текст] / А.Т. Зотов. - М.: ГНТХИЛ, 1963. – 174 с. : черт.; 20 см. – 5500 экз.
17. Моисеева И. Д., Курылев А. Ю., Померанцев В. М. // Химическая промышленность. –Л.: Наука, 2002. – С. 4.
18. Курылев А. Ю., Моисеева И. Д., Померанцев В. М., Туболкин А. Ф. // Катализ в промышленности.– М.: ЗАО «КАЛВИС», 2003.– С. 36–40.

19. Моисеева И. Д. Разработка катализатора и технологии синтеза меламина: Дисс. ... канд. Техн.н.– Санкт-Петербург, 2002.
20. Заграничный В. И., Рукевич О. С. // Химическая промышленность.– 1961 № 3.–С. 188.
21. Курылев А. Ю., Долбаносов А. А. Равновесие синтеза меламина в газовой фазе // Процессы и методы технологии неорганических веществ: Сб. научных трудов.– Вып. 180.– М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2005.– С. 33–40.
22. Курылев А.Ю., Бесков В.С. // Катализ в промышленности.– М.: ЗАО «КАЛВИС».– 2007.–№4.– С. 26–30.
- F. Wohler, Ann. Phys. Chem. 1828, 2 (12), P.253–256.
23. Hermann D. F. Production of melamine from urea //Nitrogen., London -1987. V. 1. — № 22. — P. 617–618.
24. Пат. № 2 776 286 США, МКИ СО 07 D 251/60, Melamine process / E. Muller (Германия). American Cyanamid Co. (США).- № 223–437- Заявл. 29.09.90- Оpubл. 08.01.93- НКИ 544–201.
25. Л.Н. Альтшулер, В.М. Карлик. Исследования по меламину в СССР и России. // Сборник трудов Международной науч.-техн. конф. по технологии неорган. веществ. Гелен (Нидерланды), 1999. — Т. 2, ч. 1. -С. 244–249.
26. Пат. № 10 231 Japan, МКИ С 07 С 229/52, Process for the preparation of melamine / L. Noth (Japan). American Cyanamid Co. (США).- № 387 895- Заявл. 30.03.82- Оpubл. 16.06.84- НКИ 544–203.
27. Haines W. Process for production of melamine //Nitrogen., London1988.-V. 12.-№ 41.-P. 1438–1439.
28. Альтшулер Л.Н., Кучерявый В. И. Синтез меламина из карбамида под высоким давлением // Журн. хим. промышленность. 1986. — Т. 12. -№ 28. — С. 899–902.

29. Заграничный В.И., Рукевич О. С. Исследование синтеза меламина из карбамида. // Журн. хим. промышленность. 1987. — Т. 9. — № 21. - С. 772–774.

30. Заграничный В.И., Рукевич О. С. Исследование синтеза меламина из карбамида под высоким давлением. // Журн. хим. промышленность. 1989.-Т. 28. № 36. -С. 1102–1105.

31. Пат. № 3 290 309 США, МКИ СО 07 D 251/60, Production of melamine / A. Sanchez (США). Chemical Construction Corp.(США).- № 674–396- Заявл. 10.12.76- Оpubл. 03.10.79- НКИ 544–201.

32. Пат. № 3 386 999 США, МКИ СО 07 D 251/60, Preparation of melamine / F. Beattie (Италия). Chemical Construction Corp.(США).- № 909–310- Заявл. 04.06.85- Оpubл. 17.07.86- НКИ 544–201.

33. Пат. № 3 328 401 США, МКИ СО 07 D 251/60, Production of pure melamine / E. Pittarelli (США). Chemical Construction Corp.(США).- № 957–461- Заявл. 27.06.79- Оpubл. 10.09.82- НКИ 544–201.

34. Пат. № 3 290 308 США, МКИ СО 07 D 251/60, Process or recovering melamine /P. Karrer (США), A. Epprecht (США). Chemical Construction Corp. (США).- № 462–112- Заявл. 05.05.76- Оpubл. 08.03.78- НКИ 544–201.

35. Пат. № 3 116 294 США, МКИ СО 07 D 251/60, Production of melamine С. Manuelli (Италия). Montecatini Societa Generate per Industria e Chimica (Италия).- № 342–189- Заявл. 31.12.83- Оpubл. 09.10.84- НКИ 544–201.

36. Пат. № 3 111 519 США, МКИ СО 07 D 251/60, Integrated process for producing urea and melamine /R. Fearon (Франция). Office National Industriel de azote (Франция).- № 771–522- Заявл. 19.11.80- Оpubл. 03.01.83- НКИ 544–201.

37. Пат. № 3 009 914 США, МКИ СО 07 D 251/60, Cooling offgas obtained in the synthesis of melamine /W. Brandt (США). Pittsburgh Chemical Co. (США).- № 112–131- Заявл. 05.10.86- Оpubл. 16.02.88- НКИ 544–201.

38. Пат. № 3 093 644 США, МКИ СО 07 D 251/60, Cooling offgas obtained in the synthesis of melamine /G.E. Gole (США). Stamicarbon N.V. (Нидерланды).- № 163–377- Заявл. 11.06.89- Оpubл. 22.12.90- НКИ 544–201.
39. Пат. № 3 377 350 США, МКИ СО 07 D 251/60, Process or recovering melamine /F. Kutscher (ФРГ), J. Otori (ФРГ). .American Cyanamid Co. (США).- № 998–010- Заявл. 11.11.89- Оpubл. 09.10.91- НКИ 544–201.
40. Пат. № 3 332 947 США, МКИ СО 07 D 251/60, Melamine prodction /K. Taubock (США), A. Winterstein (США). American Cyanamid Co. (США).- № 155–009- Заявл. 08.12.91- Оpubл. 18.02.93- НКИ 544–201.
41. Пат. № 3 163 648 США, МКИ СО 07 D 251/60, Production of pure melamine /E. Bamberger (США). Suddeutsche Kalkstickstoff Akt. (Германия).- .337–111- Заявл. 15.12.89- Оpubл. 20.02.93-НКИ 544–201.
42. Пат. SU 899538 А1. Российская Федерация МПК С 07 С 126/02. Заявитель: В.И.Заграничный, В.И.Кучерявый; Оpubл. 23.01.82. Бюл.№3.
43. Пат. RU 2 344 125 С2. Российская Федерация МПК С07С 273/12. Заявитель: Бруненго Паоло (СН), Зарди Федерико (СН); Оpubл. 20.01.2009. Бюл№2.
44. Пат. US 2017 / 0362188 А1. (США) С07D 251/60, INTEGRATED PRODUCTION OF UREA AND MELAMINE. Заявитель: Johannes Henricus MENNEN , Sittard (NL). Оpubл.31.08.2017.
45. Пат. US 2015/0042016 А1 (США) . STEREOLITHOGRAPHY MACHINE FOR PRODUCING ATHREE-DIMIENSIONAL OBJECT AND STEREOLITHOGRAPHY METHODAPPLICABLE TO SAD MACHINE. Заявитель: Ettore Maurizio Costabeber, Zane' (IT), Оpubл.24.10.2014
46. Постоянный технологический регламент производства карбамида мощностью 960 тыс. тонн в год. ОАО «Тольяттиазот».2012.
47. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию. Под ред. Ю.И. Дытнерского М: Химия 1991. – 496 с

48. Расчеты по технологии неорганических веществ. Под редакцией док. Техн. Наук проф. П.В.Дыбиной; Химия 1967, С. 231-273.

49. Машины и аппараты химических производств: Учебник для вузов по специальности «Машины и аппараты химических производств и предприятий строительных материалов»/ И.И. Поникаров, О.А. Перелыгин, В.Н. Доронин, М.Г. Гайнуллин. – М.:Машиностроение, 1989. -368 с.:ил. ISBN 5-217-00347-2

50. Расчет машин и аппаратов химических производств и нефтегазопереработки (примеры и задачи) : Учебное пособие. – М.: Альфа-М, 2008. -720 с.:ил. ISBN 978-5-98281-132-5

51. Таранцева, К. Р. Процессы и аппараты химической технологии в технике защиты окружающей среды: Учебное пособие / К.Р. Таранцева, К.В. Таранцев. - Москва : НИЦ ИНФРА-М, 2014. - 412 с. (Высшее образование: Бакалавриат). ISBN 978-5-16-009258-4. - Текст : электронный. - URL: <https://new.znanium.com/catalog/product/429195> (дата обращения: 12.05.2020)

52. Альгушер, Л.Н. Синтез меламина из карбамида под высоким давлением. Л.Н Альгушер, В.С Кучерявый //журнал химическая промышленность - 1986,- Т.112.-№- С.899-902

53. Гидроочистка топлив: учебное пособие / Н.Л. Солодова, Н.А.Терентьева. Казань: Изд-во Казан. гос. технол.ун-та, 2008-35 с.

Приложение А

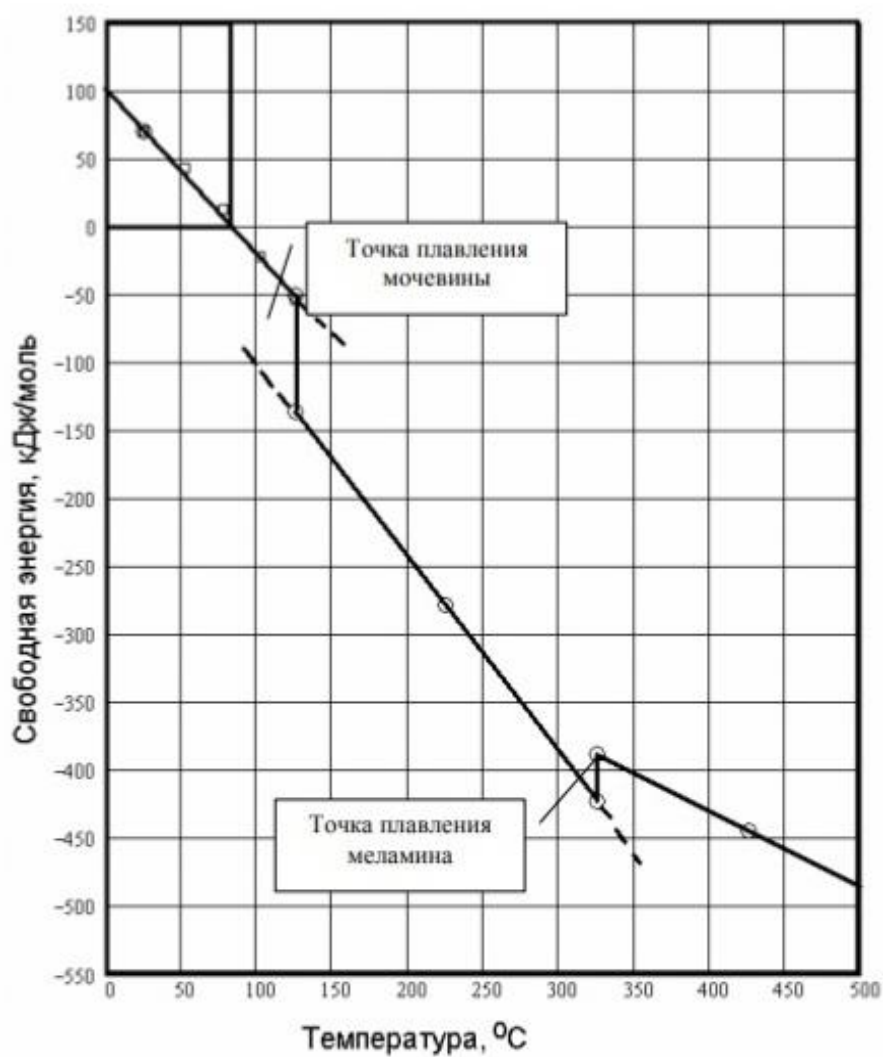


Рисунок А.1 – Изменение свободной энергии процесса синтеза меламина из карбамида от температуры

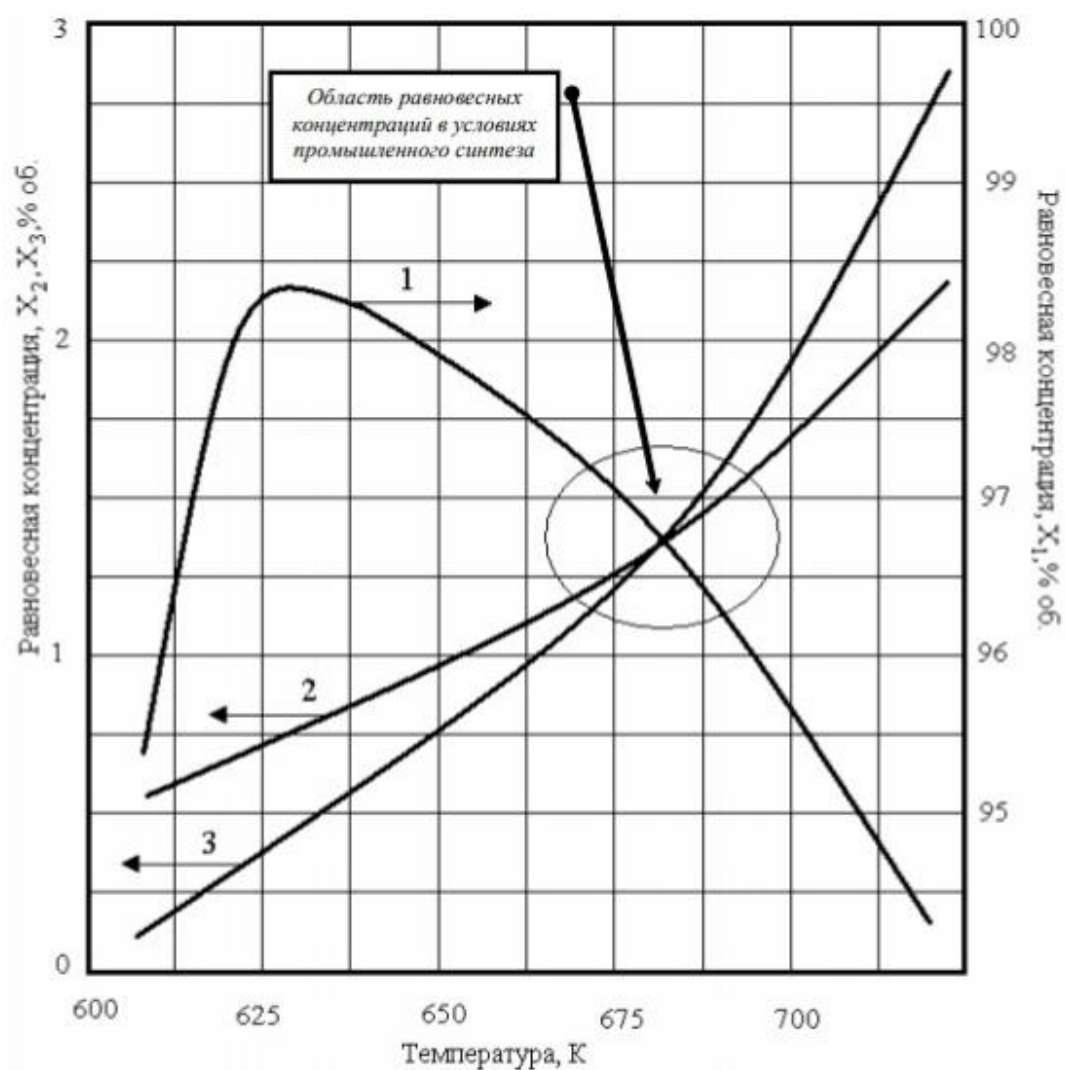


Рисунок А.2 - Зависимость расчетных равновесных концентраций X_1 – меламина, X_2 – цианамида и X_3 – циановой кислоты от температуры при исходном мольном соотношении $NH_3:HNCO = 7$ моль/моль

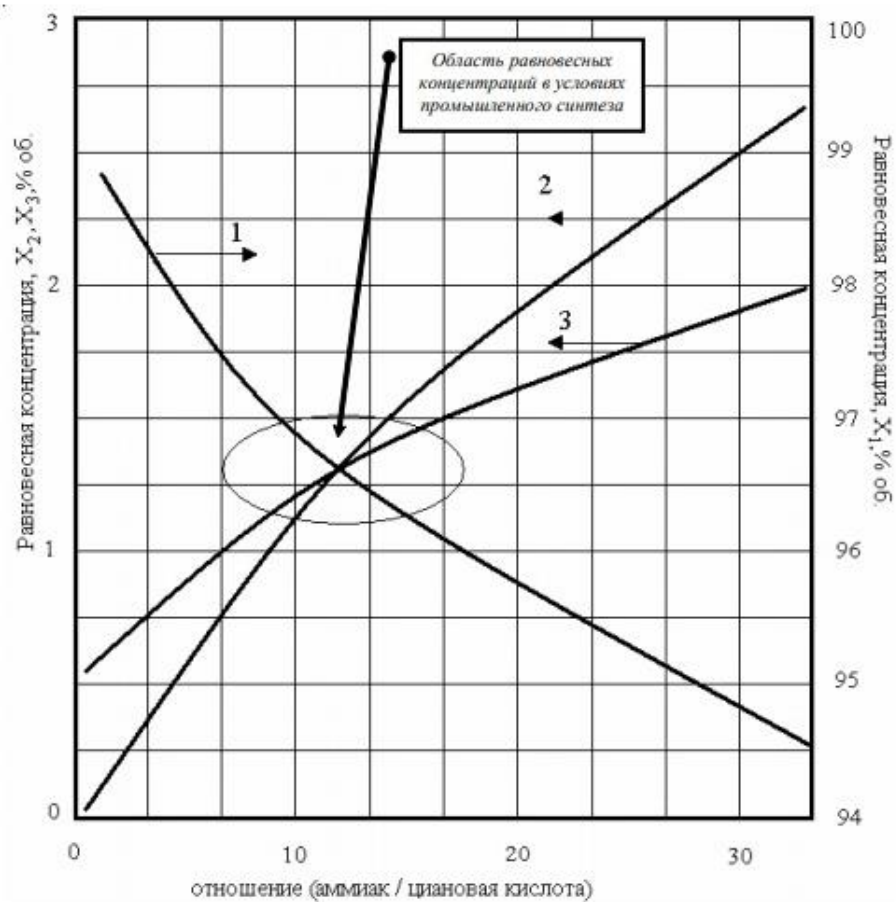


Рисунок А.3 - Зависимость расчетных равновесных концентраций X_1 – меламина, X_2 – цианамида и X_3 – циановой кислоты от исходного мольного соотношения $NH_3:HNCO$ при температуре 400 °С.