

УДК 681.5.017

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ПРОЦЕСС СИНТЕЗА КАРБАМИДА

Баранова Н.И., Сажин С.Г.

*Дзержинский политехнический институт, филиал ФГБОУ ВПО «Нижегородский
государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева», Дзержинск,
e-mail: avtomat@sinn.ru*

В статье кратко дана характеристика рассматриваемого технологического процесса, произведено исследование влияния основных технологических параметров на ход процесса синтеза карбамида. Так при анализе влияния температуры отмечены два конкурирующих направления протекания синтеза карбамида с соответствующими реакционными соотношениями. Выявлено основное необходимое условие протекания синтеза – наличие воды, однако отмечается отрицательное влияние чрезмерного количества данного компонента. Отмечена зависимость параметров технологического процесса от мольного соотношения компонентов (L, W), в связи с чем величины L, W принято считать параметрами, управляющими состоянием системы. Учитывая результаты проведенного исследования, предложено реализовать управление на основе математической модели с целью обеспечения оптимального сочетания параметров технологического процесса.

Ключевые слова: синтез, технологические параметры, мольное соотношение, математическая модель

IDENTIFICATION OF THE PARAMETERS INFLUENCING ON THE PROCESS OF THE CARBAMIDE SYNTHESIS

Baranova N.I., Sazhin S.G.

*Dzerzhinsky Polytechnic Institute, Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseev,
Dzerzhinsk, e-mail: avtomat@sinn.ru*

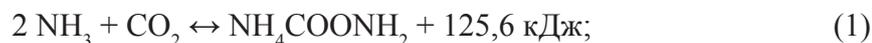
The article presented the characteristic of the considered process, made investigation of the influence of main technological parameters on the process of urea synthesis. So when analyzing the effect of temperature marked two competing trends flow urea synthesis reaction with the corresponding relations. The basic condition a synthesis – the presence of water, but was noted the negative impact of excessive amounts of this component. Was noted the dependence of process parameters from the molar ratio of the components (L, W), and therefore the magnitude of L, W is considered to be the parameters that control the state of the system. Given the results of this study, it is proposed to implement management on the basis of a mathematical model in order to provide an optimal combination of process parameters.

Keywords: synthesis, technological parameters, molar ratio, mathematical model

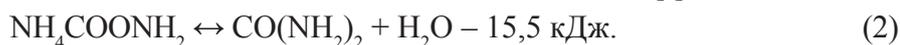
Анализ современных методов промышленного синтеза карбамида показал, что процесс основан на реакциях А.И. Базарова. В настоящее время наиболее признаны и широко применяются замкнутые схемы производства карбамида с полным возвратом в процесс непрореагировавших NH_3 и CO_2 . Из всех известных способов получения карбамида промышленное значение получил процесс синтеза кар-

бамида из аммиака и диоксида углерода по схеме со стриппинг-процессом. Метод получения карбамида основан на взаимодействии аммиака и двуокиси углерода в жидкой фазе. При этом основной процесс протекает в колонне синтеза в две стадии:

– превращение аммиака (NH_3) и двуокиси углерода (CO_2) в карбамат аммония ($\text{NH}_4\text{COONH}_2$)



– дегидратация карбамата аммония и образование карбамида ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)



В условиях синтеза протекают процессы образования карбамата аммония, карбамида, разложения карбамата аммония, а также образования углеаммонийных солей (УАС).

Характерной особенностью данной технологии является применение стриппинг-процесса для дистилляции плава под давлением синтеза. Стриппинг-процесс – это

процесс разложения карбамата аммония, непрореагировавшего в карбамид, при давлении синтеза путем подогрева и подачи в раствор, выходящий из колонны синтеза, диоксида углерода.

Все представленные реакции являются обратимыми, следовательно, равновесие каждой из них находится в зависимости от

определенных условий. Рассмотрим влияние различных факторов на процесс синтеза карбамида.

Основное условие образования карбамида из карбамата аммония является наличие последнего в жидком состоянии. Из этого следует, что реакция должна протекать только при высоких температурах (T), по крайней мере, не меньших, чем температура плавления карбамата.

Результаты термографических и спектральных исследований позволяют заключить, что синтез карбамида протекает по двум конкурирующим направлениям с преобладанием реакции (2) при низких температурах, реакций (3) и (4) при более высоких температурах.



Стоит отметить, чем выше температура, тем наиболее эффективно возрастает скорость превращения карбамата в карбамид. Однако значительное увеличение температуры оказывает отрицательное влияние на степень превращения карбамата в карбамид, так как при этом происходит понижение плотности жидкой фазы и стремительное увеличение газовой. К тому же снижение выхода карбамида связано с протеканием побочных реакций в узле синтеза.

В узле синтеза рассматриваемой схемы технологического процесса образование карбамида протекает при температуре 180–189 °С, а следовательно, преобладающей является реакция (2).

При взаимодействии аммиака и двуокиси углерода получается только карбамат аммония независимо от соотношения компонентов $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$. В присутствии воды, кроме карбамата аммония образуются карбонаты.

Из анализа влияния температурного режима синтеза карбамида на выход продукта следует, что существенное влияние на процесс оказывает наличие воды. В начале нагревания карбамата скорость реакции, особенно при высоких температурах, весьма значительна вследствие положительного действия воды, образующейся в процессе дегидратации. Однако, по мере накопления воды, начинает сказываться ее отрицательное действие и скорости реакции сильно замедляются. Происходит протекание обратной реакции образования карбамата из

карбамида и воды. Таким образом, накопление воды в реакционном плаве в результате дегидратации карбамата аммония, а также введение воды с NH_3 и CO_2 тормозит течение реакции дегидратации карбамата, т. е. приводит к снижению выходов карбамида.

Одним из наиболее удачных приемов, позволяющих предотвратить протекание реакции гидролиза карбамида, является введение в систему избытка аммиака сверх стехиометрического количества, вследствие чего равновесная степень превращения карбамата аммония в мочевины резко возрастает. Опытным путем установлено, что гидролиз карбамида в присутствии свободного аммиака не только замедляется, но при этом создаются условия для ускорения реакции дегидратации карбамата.

С повышением температуры давление диссоциации (P) возрастает весьма интенсивно. При диссоциации твердого сухого карбамата молярное отношение $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$ сохраняется одинаковым как в твердой, так и в газовой фазе и давление диссоциации зависит только от температуры. При появлении жидкой фазы, т. е. когда начинается процесс дегидратации, состав реакционного плава будет другой. Изменение состава неизбежно вызывает и изменение свойств. Следовательно, давление процесса будет зависеть не только от одной температуры. Изучение этой проблемы различными учеными показывает, что на величину равновесного давления при одной и той же температуре оказывает степень загрузки реакционного аппарата. Так же стоит отметить, что равновесное давление над плавом карбамида зависит и от величины мольного соотношения $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$. При избытке двуокиси углерода давление резко возрастает, при избытке аммиака оно значительно ниже. Давление оказывает большое влияние на степень превращения карбамата аммония в карбамид (с увеличением давления степень конверсии двуокиси углерода в карбамид возрастает) [2]. В узле синтеза анализируемой технологической схемы получение карбамида протекает при давлении $14,9 \div 15,4$ МПа.

В присутствии инертных газов увеличивается объем газовой фазы в колонне синтеза и уменьшается степень ее заполнения, что приводит к снижению удельной производительности реакционного объема и уменьшения степени превращения CO_2 в карбамид. В связи с этим особое

внимание уделяется вопросам тщательной очистки и повышения концентрации двуокиси углерода, используемой в синтезе карбамида. Оптимальной концентрацией CO_2 , используемой в синтезе карбамида, следует принять максимально близкую к 100%.

Изучая влияние двуокиси углерода на равновесный выход карбамида, установили, что избыток CO_2 практически не влияет на превращение карбамата аммония в карбамид. Это подтверждает гетерогенность продуктов реакции синтеза карбамида и ее протекание в жидкой фазе.

Избыток аммиака заметно смещает равновесие реакции синтеза в сторону образования карбамида. При этом уменьшается количество побочных продуктов и коррозия аппаратуры.

Нормировав мольное содержание одного компонента единицей, например 1 моль CO_2 , L молей NH_3 , W молей H_2O проводят реакцию синтеза карбамида. В результате образуется x молей карбамида, $x + W$ молей воды, останется $1 - x$ молей NH_3 , связанных

в различных веществах. Брутто-числа молей компонентов будут равны:

$$\left. \begin{aligned} n_{\text{NH}_3}^\Sigma &= (L - 2x) + 2x = L \\ n_{\text{CO}_2}^\Sigma &= (1 - x) + x = 1 \\ n_{\text{H}_2\text{O}}^\Sigma &= (W + x) - x = W \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

где L и W – параметры состояния системы наряду с давлением (P) и температурой (T).

До установления равновесия величины L и W численно совпадают с мольными соотношениями $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$, $\text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2$, когда L , W моль исходных аммиака и воды смешивают с 1 моль исходного диоксида углерода при заданных P , T . Поэтому L и W – технологические параметры, управляющие состоянием системы в производственных условиях [1].

При обеспечении оптимального мольного соотношения компонентов степень конверсии CO_2 в карбамид приблизительно 60%.

Оптимальное мольное соотношение компонентов:

$$\text{NH}_3 : \text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O} = (3,2 \div 3,6) : 1 : (0,6 \div 0,83). \quad (6)$$

Из вышесказанного следует сделать следующие выводы. Равновесное давление над плавом карбамида, возрастает весьма резко даже при относительно небольшом повышении температуры, что оказывает существенное влияние на протекание синтеза, так как возрастает степень конверсии диоксида углерода в карбамид.

Чрезмерно высокие температуры протекания синтеза карбамида приводят к протеканию побочных реакций, что обуславливает снижение выхода карбамида. Однако стоит помнить, что реакция синтеза протекает при температурах, по крайней мере не меньших, чем температура плавления карбамата.

Наличие жидкой фазы является необходимым условием протекания процесса, в тоже время ее избыток значительно тормозит течение реакции дегидратации карбамида.

Решить сложившуюся проблему позволяет введение избытка аммиака (NH_3). Аммиак с одной стороны позволяет предотвратить протекание реакции гидролиза и сместить равновесие в сторону образования продукта, с другой – приводит к снижению равновесного давления [5].

Для получения максимальных выходов карбамида необходимо, чтобы плав находился в аппарате строго определенное время. Поэтому в производственных условиях продолжительность процесса – один из основных технологических параметров. На скорость реакции влияет большое количество различных факторов (температура, давление, мольные соотношения $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O}$, плотность загрузки). Время пребывания плава в реакторе может быть сокращено при подборе соответствующих условий (параметров процесса).

Добиться оптимального сочетания технологических параметров позволит управление на основе математической модели. Под математической моделью понимают приближенное математическое описание какого-либо явления или процесса, выраженное с помощью математической символики. Для реализации управления потребуются достоверные математические модели, способные не только качественно, но и количественно описать такие явления, как равновесные зависимости, перенос тепла и массы между фазами [3].

Общую схему управления на основе математической модели можно представить

в виде совокупности трех звеньев: программы с алгоритмом расчета материального и теплового баланса по математическим моделям, контроллера и технологической схемы.

Контроллер принимает данные о технологических параметрах от объекта управления и передает их в программу с алгоритмом расчета материального баланса по математическим моделям. Получив все необходимые параметры, программа начитает расчет по математической модели агрегата получения карбамида. После проведения расчета, программа выдает значения расходов аммиака и воды, которые передаются в контроллер в качестве задания регуляторам соответствующих потоков.

Так как расчет производится по данным, полученным от средств контроля, то нема-

ловажное значение имеет точность измерения технологических параметров процесса. Именно поэтому стоит особое внимание уделить выбору средств измерения температуры, давления, расхода.

Список литературы

1. Горловский Д.М., Альтшулер Л.Н., Кучерявый В.И. Технология карбамида. – Л.: Химия, 1981. – С. 52–64.
2. Зотов А.Т. Мочевина. – М.: Госхимиздат, 1963. – С. 73–90.
3. Кафаров В.В., Глебов М. Б. Математическое моделирование основных процессов химических производств: учебное пособие для вузов. – М.: Высшая школа, 1991. – С. 6–9.
4. Кучерявый В. И., Лебедев В. В. Синтез и применение карбамида. – Л.: Химия, 1970. – С. 53–63.
5. Мельников Б.П., Кудрявцева И.А. Производство мочевины. – Л.: Химия, 1965. – С. 20–43.