

尿素-甲醇法生产氨基甲酸甲酯 产生残渣的处理方法

柏艳,袁存光,唐仕明,于剑峰

(中国石油大学化学化工学院,山东青岛 266555)

摘要:在氨基甲酸甲酯(MC)生产产生的固体残渣中再加入甲醇,继续使其残渣中的有用组分进一步反应生成 MC 产品。结果显示,甲醇与残渣的质量比为 6:1,在 174℃ 反应条件下反应 3.5 h,最高压力约为 1.0 MPa 时,上述体系获得 MC 的产率达 86.4%,残渣利用率为 69.58%。此结果可以直接用于实际生产。

关键词:氨基甲酸甲酯;尿素醇解法;生产残渣;处理

中图分类号:TQ441.41

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)08-0058-02

Treatment of residue generated from production of methyl carbamate using urea and methanol

BAI Yan, YUAN Cun-guang, TANG Shi-ming, YU Jian-feng

(College of Chemistry and Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266555, China)

Abstract: By adding methanol in the solid residue from production of methyl carbamate(MC), the useful components in it can be further utilized to produce MC. The results show that, when the feed ratio of methanol and residues is 6:1 mass ratio and reacting at 174℃ under a maximal pressure of 1.9 MPa for 3.5 hours, the crude MC yield can be 86.39%, and the residue reuse efficiency of residues can be 69.58%. This study can be directly applied in an industrial scale.

Key words: methyl carbamate; urea alcoholysis; residues; treatment

尿素醇解法合成氨基甲酸甲酯(简称 MC)的方法有很多报道^[1-3],但对于其合成或生产过程中产生的固体残渣的处理方法未见报道。笔者从减少资源浪费、实现绿色化生产目的出发,对 MC 生产产生的残渣进行了处理研究。该方法可以直接用于生产。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

反应釜:0.5 L, 22.5 MPa, FYX0.5 型,大连通产高压釜容器制造有限公司。尿素,工业品,齐鲁石化公司第二化肥厂;甲醇,工业品,99.9%,垦利县化肥厂;MC 工业生产残渣,取自吉林通化某化工公司。其他所用试剂均为分析纯。

1.2 实验及分析方法

将残渣和甲醇按不同的配比一次性加入反应釜内,开启搅拌并缓慢升温至选定的实验温度,反应一段时间后,终止反应。立即通冷却水使体系温度迅

速降至室温,然后用分光光度法^[4-5]测定反应液的成分及含量。

由于反应体系的副产物很复杂并且难以准确预测,反应选择性难以表征,所以采用 MC 的产率来表征反应进行程度,采用主要反应物(尿素和缩二脲)的转化率来表征反应进行的效果。

2 结果及讨论

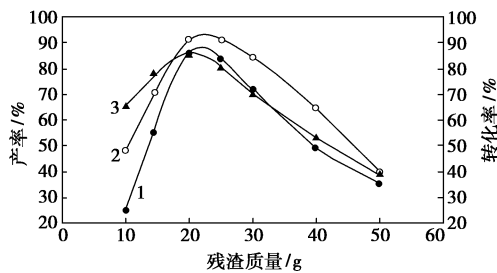
测定了 MC 生产过程产生的残渣样品中的主要成分,发现残渣样品中主要残存着 40% 左右的尿素、20% 左右的 MC、10% 左右的缩二脲、其余为缩三脲、MC 的二聚产物、异氰酸、异氰脲酸、异氰酸酯和催化剂等。上述物质在 NH₃ 气氛^[6]和温度、压力条件下,都可以解聚后还原为尿素。笔者据此拟用甲醇作溶剂,将 MC 生产过程产生的残渣溶解,并用甲醇作为反应物之一,继续反应合成目标产物 MC。反应需要的 NH₃ 氛围则由尿素和甲醇的反应体系自身产生。

收稿日期:2009-05-06

作者简介:柏艳(1983-),女,硕士生;袁存光(1957-),男,硕士,教授,主要从事精细化工、环境化学等方面的研究,通讯联系人,0546-8390717, yuancg@hpu.edu.cn。

2.1 残渣与甲醇反应合成 MC 的原料比

固定反应温度为 170℃、反应时间为 3.5 h, 甲醇用量均为 150 mL, 密闭反应体系, 实验了加入不同质量残渣对反应后的 MC 产率及尿素、缩二脲转化率的影响, 实验结果见图 1。用甲醇作为溶剂和反应物, 在残渣和甲醇原料的配比为 20 g/150 mL 之前, 目标产物 MC 的产率和尿素、缩二脲的转化率都随着残渣/甲醇比的增大而增加, 当加入的残渣/甲醇比为 20 g/150 mL 时, 产率和转化率都达到极大值, 之后又随着残渣/甲醇比的增大而降低。说明 MC 生产获得的残渣中成分的转化需要甲醇过量, 但过量太多, 产率和转化率都偏低。而残渣/甲醇比超过 20 g/150 mL 后, 反应体系开始快速反应产生了大量的生成物 NH_3 , 反应平衡时 MC 生成的正反应受到了抑制, 致使 MC 产率, 尿素和缩二脲的转化率均大幅度降低。故确定残渣和甲醇的配比为 20 g/150 mL (即质量比约为 6:1)。

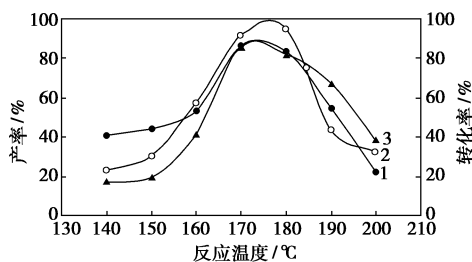


1—缩二脲转化率; 2—MC 产率; 3—尿素转化率

图 1 150 mL 甲醇中加入不等量残渣质量对产率及转化率的影响

2.2 残渣与甲醇反应合成 MC 的反应温度

固定反应时间为 3.5 h, 甲醇与残渣的质量之比约为 6:1, 密闭反应体系, 不同反应温度对反应后的 MC 产率及尿素、缩二脲转化率的影响, 实验结果见图 2。用甲醇作为溶剂和反应物, 当反应温度为 174℃时, 产率和转化率都达到极大值。MC 生产获得的残渣中成分的转化反应是吸热反应, 但加热温度



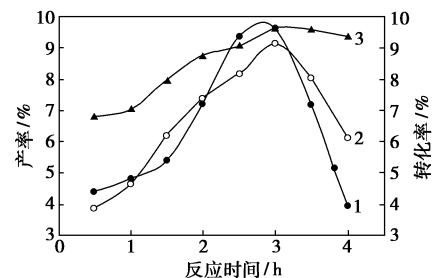
1—缩二脲的转化率; 2—MC 的产率; 3—尿素的转化率

图 2 反应温度对反应产率及转化率的影响

过高, 尿素缩合成缩二脲的生成率也增大, 且生成的 MC 在高温下可能分解为其他产物, 故产率和转化率都偏低。高于 174℃后反应体系开始快速反应产生了大量的生成物 NH_3 , 致使 MC 产率、尿素和缩二脲的转化率均大幅度降低。残渣与甲醇反应合成 MC 宜于 174℃下进行。

2.3 残渣与甲醇反应合成 MC 的反应时间

固定反应温度为 174℃, 甲醇与残渣的质量之比约为 6:1, 密闭反应体系, 不同反应时间对反应后的 MC 产率及尿素、缩二脲转化率的影响见图 3, 当反应 3.5 h 时产率和转化率都达到极大值。MC 生产获得的残渣中成分的转化反应的速率较慢, 但反应时间太久时, 反应体系开始快速反应产生了大量 NH_3 , 故确定 MC 生产残渣-甲醇合成 MC 体系反应的适宜时间为 3.5 h。



1—缩二脲的转化率; 2—MC 的产率; 3—尿素的转化率

图 3 反应时间对反应产率及转化率的影响

综上进行验证实验, 固定反应温度为 174℃, 甲醇与残渣的质量之比为 6:1; 反应时间是 3.5 h, 对残渣-甲醇反应体系的 MC 产率进行了 3 次测定, 平均产率达到 86.39%, 产率基本稳定。对残渣的处理率基本稳定, 可达 69.58%。该研究结果可直接用于工业生产。

参考文献

- [1] 苏国强, 朱崇泉, 吴国沛. 氨基甲酸甲酯的合成工艺研究[J]. 化工时刊, 1995, 9(11): 28-29.
- [2] 王平书, 张秋华, 张迎, 等. 氨基甲酸甲酯合成新技术[J]. 山东化工, 1999, 28(6): 13-14.
- [3] 于剑峰, 唐仕明, 袁存光. 甲醇尿素均相催化合成氨基甲酸甲酯的研究[J]. 石油与天然气化工, 2005, 34(4): 234-237.
- [4] 应贤强. 测定含氮样品中缩二脲方法的改进[J]. 化肥工业, 2001, 29(1): 27-29.
- [5] 林宏业, 孙建军, 杨伯伦, 等. 基于偏最小二乘法的氨基甲酸甲酯和尿素含量的同时测定[J]. 石油化工, 2004, 33(12): 1177-1180.
- [6] 莫彩利, 刘亮, 张红伟. 尿素生产装置回收工艺的改进[J]. 现代化工, 2004, 24(8): 52-54. ■