编者按:近期,公司与意大利欧技公司相关技术人员就第四代高压法三聚氰胺生产技术进行了多次探讨和交流。本文对目前国内主流三聚氰胺工艺及技术进行对比和评价,供大家参考。

高压法三聚氰胺技术

刘铁峰

(山西兰花科技创业股份有限公司技术中心)

摘 要:本文详细介绍了三聚氰胺主要生产工艺,技术以及市场情况,重点阐述了高压法和低压法的技术优缺点,并对两种技术的生产成本进行了分析和对比。通过综合分析,高压法三聚氰胺技术具有生产成本低、无污染排放、不使用催化剂等优点,具有很强的市场竞争力。

关键词:三聚氰胺;高压法;树脂

三聚氰胺别名蜜胺或氰尿酰胺,学名三氨三嗪,分子式 $C_3N_6H_6$,是一种重要的氮杂环有机化工原料,白色晶体,相对密度 $1.573(250^{\circ}C)$,熔点 $354^{\circ}C$,难溶于水、乙二醇,不溶于乙醚、苯和四氯化碳。

三聚氰胺是一种用途广泛的基本有机化工中间产品,最主要的用途是作为生产三聚氰胺/甲醛树脂(MF)的原料。该树脂硬度比脲醛树脂高,不易燃,耐水、耐热、耐老化、耐电弧、耐化学腐蚀、有良好的绝缘性能、光泽度和机械强度,广泛用于木材、塑料、涂料、造纸、纺织、皮革、电气、医药等行业。

一、三聚氰胺市场简介

截止到2015年底,全球三聚氰胺已有生产能力约350万吨/年,中国装置生产能力约为260万吨/年,约占全球产能的74.3%,产量约100万吨/年,消费量约80万吨/年,出口量约23万吨/年。我国三聚氰胺产能主要分布在山东、河南、新疆、川渝等地区,全国产能3万吨以上的企业有24家,产能合计212.9万吨,占总产能的81.88%。

二、三聚氰胺工艺

以尿素为原料生产三聚氰胺主要分为低压法、

高压法和常压法三种工艺。

1、低压法

该法操作压力为0.1~0.6Mpa。肥料级尿素在贮 罐中熔融后,用几个喷嘴喷入反应器中,以流态化的 氧化铝为催化剂,将预热至400℃的循环氨气通入反 应器保持流态化,反应压力为常压或稍高于大气 压。反应吸热,反应器内装有加热盘管,以熔融盐作 为加热介质,维持反应温度380℃左右。喷入的尿素 自行蒸发,反应生成三聚氰胺、二氧化碳和氨,转化 率为95%。反应气体从反应器顶部出来,先进入气 体冷却器,冷却后的温度在三聚氰胺的露点以上。 在此温度下,密勒胺和密白胺等高沸点副产物结晶 析出,和催化剂粉末一起经过滤器除去。过滤后的 气体进升华器,以冷却至140℃的循环气使升华器的 温度维持在170℃~200℃,98%的三聚氰胺以微粒 状结晶析出,而未转化的尿素仍留在气体中,三聚氰 胺晶体和气体通过旋风分离器分离,得到的产品纯 度达99.9%,分离效率为99%。

从旋风分离器出来的循环气体进入尿素洗涤 塔,冷却至140℃,循环气中未被回收的固体和气体 三聚氰胺及未转化的尿素在尿素洗涤塔内被洗涤回 收。从洗涤塔出来的气体,一部分作为升华器的介 质,一部分加压预热后循环人反应器,另一部分可返 回尿素装置。

该法工序多,流程长,有废水和固体废弃物排 放,装置的投资高,能耗高。

2、高压法

将加压至9.8MPa的熔融尿素送入压缩骤冷器 中,经骤冷后进入合成反应器;另将液氨加压至 9.8MPa,在预热器中加热至400℃气化后送入反应 器中,反应器用熔盐加热。生成的三聚氰胺在加压 淬冷器中用液氨冷却,再在氨气提塔中分离出氨气, 然后送入结晶器,残留的氨气去氨吸收塔。三聚氰

胺在离心机中与浆液分离,母液作为氨吸收塔吸收 剂,吸收后在氨蒸馏塔与气提塔中分离的氨一起精 馏,在大气压下返回,作为液氨循环使用。分离后的 三聚氰胺经干燥,在粉碎机中制成粉末,即得精制三 聚氰胺成品。

但是生产装置的工艺流程较长,设备的材质要 求较高,装置的投资和运行成本较高。

3、常压法

以尿素为原料,以氨为载气、硅胶为催化剂,在 常压和380~400℃的温度下,催化缩合成三聚氰 胺。国内大多数装置采用此技术。

常压法工艺过程分为粗制工段和精制工段两部 分,粗制工段工艺过程为:已脱除二氧化碳的干燥氨 气,经氨预热器加热后送入流化床底部,通过弯形管 预分布,再经分布板上锥形泡罩的缝隙均匀吹入床 内,使床内催化剂呈流化态。

原料尿素经计量过筛后以压缩空气压送至尿素 罐,通过加料管用稍高于床内压力的冷氨气,定量地 吹入流化床内进行反应。反应生成的三聚氰胺和副 产物由进床氨气携带,经旋风分离器回收夹带的部 分硅胶催化剂后进入热气过滤器,滤除硅胶细粉和 副产物,再经干捕器降温,三聚氰胺凝华为固体粉 末,沉降在干捕器底部。定期出料,即为三聚氰胺粗 品,作为精制原料。已分离出三聚氰胺的循环气体 经洗塔除二氧化碳并降温除湿、干燥,再经氨压缩机 升压后导至氨气柜。洗塔底部碳铵含量达规定浓度 时,送碳铵贮槽。

精制工段工艺过程为:将已计量的粗品三聚氰 胺投入加好母液的溶解槽中,加热溶解,调节好溶液 温度和pH值,趁热压滤,滤液导入结晶槽冷却结晶, 经离心机脱水后,送去干燥,最后粉碎即得精制三聚 氰胺。

常压法流程较长,精制工艺较复杂。

4、技术比较

目前新增或在建的三聚氰胺产能约84万吨,其中高压法约52万吨,低压法约32万吨,下面主要对这两种技术进行比较:

两种工艺最主要的区别在于,低压工艺是催化 反应,没有净化段;而高压工艺是非催化反应,三聚 氰胺需要净化。由于催化剂失活作用及缺少净化, 低压工艺的产品质量无法保证,且装置需要经常停 车;而高压工艺能够生产高品质的产品,产品适用于 各种应用和全球范围的出口要求。由于高压工艺得 到了大大的改进,如今低压工艺和高压工艺的公用 工程消耗已非常接近。低压工艺每生产1吨三聚氰 胺会产生2吨蒸汽,然而如果将尾气循环回尿素装 置中,尿素装置中所需的公用工程量要增加。每生 产1吨三聚氰胺将多消耗4吨蒸汽和约280米3冷 却水。此外,采用低压工艺的工厂在每60天的停车 和再开车期间还要消耗蒸汽。

三、经济成本对比

作为国内主要生产技术,本节重点对高压法和 国内低压法消耗成本进行对比,如表1所示。

从表1可以看出,高压法成本优势在于尿素消耗少50%以上,无氨和催化剂消耗,电耗低。而低压法成本优势在于蒸汽消耗及副产尾气。总体来看,高压法生产成本更低。

四、投资及占地

一套年产4万吨三聚氰胺生产线,约消耗6万吨 尿素,投资2亿元,占地8亩左右,建设周期12个月。

五、总结

三聚氰胺在国内市场已经过剩,但国内大多数 工艺比较落后,污染严重,产能较小,市场将进行一 个洗牌过程,落后产能逐步会被淘汰,技术导致的成 本优势将逐步占领市场。高压法三聚氰胺技术具有 生产成本低、无催化剂、无污染排放等优点,可以作 为三聚氰胺项目重点考虑的技术。

表 1 高压法和低压法三聚氰胺技术生产消耗及经济成本对比

项目	高压法		低压法		by 12-
	消耗定额	成本	消耗定额	成本	备注
尿素	1.428	1856	3.15	4095	1300元/吨
氨	0	0	0.2	360	1800元/吨
催化剂	0	0	0.015	375	25000元/吨
燃料煤	0.25	75	0.54	162	300元/吨
脱盐水	3	15	0.2	1	5元/吨
循环冷却水	400	120	30	9	0.3 元/吨
电	470	259	1260	693	0.55 元/吨
蒸汽	3.9	507	0.2	26	130元/吨
氮气	6	3	50	25	0.5 元/吨
压缩空气	80	16	80	16	0.2元/吨
副产尾气	0	0	-0.85	-1440	以氨价格 80%计算
可变成本		2851		4322	三聚氰胺售价5500元/吨