

**А. Т. Галимова, Д. Р. Исламов, Д. Н. Латыпов,
А. А. Сагдеев, М. Г. Гарипов, А. Р. Зарифов, Я. Д. Самуилов**

УСТАНОВКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КАРБАМАТОВ

Ключевые слова: карбаматы, уретаны, изоцианаты, термическое разложение, реактор термического разложения, плёночный режим, плавитель.

Традиционный фосгенный метод получения изоцианатов из карбаматов высокотоксичен, требует сложных мер безопасности и сопровождается образованием больших количеств отходов. В связи с этим актуальной альтернативой является термическое разложение карбаматов, однако процесс осложняется обратимостью реакции, требующей быстрого разделения продуктов. Разработана экспериментальная установка с реакторным узлом, обеспечивающим высокоскоростное разделение продуктов термического разложения карбаматов в газовой фазе для предотвращения их обратного взаимодействия. Предложена технологическая схема, включающая плавитель для расплавления исходного карбамата, электрообогреваемый реактор, систему подачи инертного газа с калорифером для нагрева газа, двухступенчатую систему конденсации и емкости для сбора фенола и изоцианата. Предложенное конструктивное решение позволяет минимизировать контакт продуктов разложения и тем самым повысить выход целевого продукта. Определены проектные зависимости для плавителя и калорифера. Обоснована необходимость дополнительного нагрева корпуса реактора для компенсации теплопотерь; критерием оптимального режима является равенство температур газа на входе и выходе реактора. Разработана детальная методика эксперимента, включающая выход на тепловой режим, переключение с воздуха на азот, контроль расхода расплава и безопасное завершение процесса. Особое внимание уделено обеспечению плёночного режима течения расплава, что способствует равномерному нагреву и снижает риск локальной деструкции карбамата. Совокупность проектных, режимных и методических решений создает полную инженерную основу для проведения эксперимента по термическому разложению карбаматов в плёночном реакторе. Реализация подхода позволит получать стабильные и воспроизводимые результаты разделения карбаматов.

**A. T. Galimova, D. R. Islamov, D. N. Latypov,
A. A. Sagdeev, M. G. Garipov, A. R. Zarifov, Ya. D. Samuilov**

INSTALLATION FOR THERMAL DECOMPOSITION OF CARBAMATES

Keywords: carbamates, urethanes, isocyanates, thermal decomposition, thermal decomposition reactor, film mode, melter.

The traditional phosgene method for the production of isocyanates from carbamates is highly toxic, requires complex safety measures and is accompanied by the formation of large amounts of waste. In this regard, the thermal decomposition of carbamates is a relevant alternative, however, the process is complicated by the reversibility of the reaction, which requires rapid separation of the products. An experimental installation with a reactor unit has been developed that provides high-speed separation of the products of thermal decomposition of carbamates in the gas phase to prevent their reverse interaction. A technological scheme has been proposed, including a melter for melting the initial carbamate, an electrically heated reactor, an inert gas supply system with a heater for gas heating, a two-stage condensation system and tanks for collecting phenol and isocyanate. The proposed design solution minimizes the contact of the decomposition products and thereby increases the yield of the target product. Design dependencies for the melter and the heater have been determined. The necessity of additional heating of the reactor body to compensate for heat losses has been substantiated; the criterion for the optimal mode is the equality of gas temperatures at the inlet and outlet of the reactor. A detailed experimental procedure has been developed, including reaching the thermal regime, switching from air to nitrogen, controlling the melt flow rate and safely completing the process. Special attention is paid to ensuring the film flow regime of the melt, which contributes to uniform heating and reduces the risk of local degradation of the carbamate. The combination of design, regime and methodological solutions creates a complete engineering basis for conducting an experiment on the thermal decomposition of carbamates in a film reactor. Implementation of the approach will allow obtaining stable and reproducible results of carbamate separation.

Введение

Карбаматы (или уретаны) представляют собой сложные эфиры карбаминовой кислоты, которая в свободном виде не существует, но образует устойчивые производные [1]. Их общая формула – NH_2COOR , где R – углеводородный радикал. Эти соединения нашли широкое применение в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства. Используются как инсектициды (севин), гербициды (ялан, эптам), фунгициды (поликарбацин) и регуляторы роста растений. Также на основе карбаматов синтезируют полиуретаны, клеи и покрытия [2].

Многие карбаматы токсичны, они нарушают работу нервной системы (ингибируют ацетилхолинэстеразу). Это требует особого внимания к конструкции оборудования и утилизации отходов [3].

Фосгенный способ синтеза (традиционный) – это классический промышленный метод получения изоцианатов, где карбамат является полупродуктом. Основан на взаимодействии амина с фосгеном (COCl_2). Фосген реагирует с амином, образуя хлорангидрид карбаминовой кислоты, который затем превращается в целевой продукт. Преимуществом является высокий выход продукта. А среди недостатков важно отметить чрезвычайно высокую

токсичность фосгена, необходимость сложных мер безопасности, образование больших количеств соляной кислоты в качестве отхода и непроизводительный расход хлора. Именно эти недостатки делают актуальной разработку альтернатив.

Термическое разложение карбаматов является перспективным способом получения изоцианатов в качестве альтернативы наиболее распространенному способу с использованием фосгена [4-7]. Процесс термического разложения уретанов на соответствующие изоцианаты и спирты, является обратимым, причем прямая реакция имеет место при температурах более 250°C, а обратное взаимодействие происходит при пониженных температурах. Следовательно, реакцию термического разложения карбаматов необходимо проводить при высоких температурах. На основе литературного анализа можно выделить следующие основные принципы термического разложения карбаматов [8-12]:

- ведение процесса при высокой температуре в интервале 200-500°C, при атмосферном или пониженном давлении;
- ведение процесса в токе инертного к реагентам газа, что увеличивает чистоту целевого изоцианата;
- разделять продукты разложения необходимо быстро, чтобы предотвратить их обратное взаимодействие;
- для эффективного разделения желательно, чтобы температуры кипения образуемого изоцианата и спирта существенно различались, тогда разделение можно проводить быстрой отгонкой менее высококипящего компонента.

Цель работы – разработка экспериментальной установки, которая содержит реакторный узел, обеспечивающий высокоскоростное разделение продуктов термического разложения карбаматов в газовой фазе для предотвращения их обратного взаимодействия.

Технологическая схема установки

Проектируемая экспериментальная установка по разложению карбамата (уретана), изображенная на рис.1, содержит реактор термического разложения, плавитель для подачи карбамата, систему подачи инертного газа и воздуха, систему конденсации и систему для сбора изоцианата.

Температура процесса разложения составляет 250 - 300°C, рабочее давление – атмосферное.

Исходный карбамат в форме порошка загружается в плавитель 5, где нагревается до 140 °C и в виде расплава поступает через специальную воронку 12 в реактор для термического разложения 10, который снаружи обогревается электрическим нагревателем до рабочей температуры. Система подачи инертного газа, в качестве которого может быть использован азот, состоит из баллона с азотом 17, редуктора 16 для регулировки скорости потока газа, ротаметра для измерения объемного расхода газа и газового подогревателя – калорифера 4, состоящего из двух ТЭНов мощностью по 1 кВт,

регулирующего температуру газа. Далее газ, нагретый в калорифере до рабочей температуры, поступает в электрообогреваемый реактор 10.

В реакторе, представленном на рис.2, происходит термическое разложение карбамата с получением газообразного фенола и жидкофазного изоцианата.

При нагреве выше температуры деструкции молекула карбамата распадается с образованием двух целевых продуктов: фенола, который при данных условиях переходит в паровую фазу (газообразный фенол), и изоцианата, остающегося в жидкой фазе ввиду его более высокой температуры кипения.

Для предотвращения обратной реакции (рекомбинации фенола с изоцианатом с регенерацией карбамата или образованием побочных уретанов) применяется система продувки инертным газом [13]. Инертный газ подается непосредственно в зону реакции.

Газообразные продукты процесса из реактора поступают в систему конденсации. Система конденсации состоит из двух теплообменников 6 и 7, в качестве теплоносителя в первом теплообменнике используется силиконовое масло с температурой 60-80°C, во втором – вода с температурой 10-40°C. В емкости 8 собирают побочный продукт процесса – спирт (фенол).

Система подачи воздуха вместо азота предусмотрена для экономии последнего в период прогрева установки.

Изоцианат, полученный в реакторе в результате термического разложения карбамата, собирается в емкости 14.

Конструктивные особенности реактора

Конструкция реактора представляет собой аппарат пленочного типа с перекрестным током газа и жидкости [14].

В основу технических решений, заложенных в конструкцию реактора, приняты основные требования к проведению процесса разложения карбамата – стабильность температурного режима и быстрое разделение продуктов разложения во избежание обратных процессов.

Реактор состоит из корпуса 2, имеющего две полуцилиндрические рубашки для распределения и вывода инертного газа, крышки 1, днища 3. Внутри корпуса располагается насадочная кассета 5. Ороситель 4 предназначен для ввода расплава карбамата в реактор и первичного его распределения над кассетой. Кассета в верхней части содержит перфорированную пластину – распределитель, обеспечивающий равномерное распределение жидкости по насадке.

Кассета состоит из двух боковых стенок, соединенных четырьмя уголками. В верхней и нижней частях кассеты располагаются перфорированные пластины – распределители. Между боковыми стенками пространство заполняется элементами насадки. В базовом варианте в качестве регулярной насадки использованы трубки диаметром 10 мм, расположенные по направлению движению инерт-

ного газа. Такое расположение трубок обеспечивает гарантированное равномерное температурное поле благодаря проходу нагретого газа внутри и снаружи трубок. Расположение трубок в виде вертикальных рядов обусловлено необходимостью создания пленочного режима течения жидкости сверху вниз.

Конструкция корпуса кассеты предусматривает возможность проведения экспериментальных исследований с другими видами насадок. В частности, для использования нерегулярной насадки, например, колец Рашига, достаточно вместо трубок расположить насыпную насадку. При этом, при необходимости, дополнительно к штангам крепления устанавливается сетка. В качестве другой регулярной насадки возможно использование батареи вертикальных П-образных пластин.

Для проведения экспериментов с разным временем пребывания жидкости в аппарате предусмотрена возможность сборки двухцаргового варианта реактора. Сопрягаемые поверхности и размеры нижней части корпуса и кассеты позволяют вместо днища установить второй, идентичный первому корпус с кассетой. Присоединительные элементы калорифера и их размеры также предусматривают такую возможность.

Для ускорения вывода на необходимый температурный режим снаружи корпуса реактора монтируется электрический нагреватель, представляющий собой электрическую нагревательную спираль в керамических бусах.

Обсуждение

1. По плавителю (проектные решения). В рамках разработки определены требуемые зависимости для будущих тарировочных опытов: температура корпуса от времени и напряжения питания нагревателя, а также минимальная температура получения расплава карбамата. Предложена методика определения расходных характеристик через зависимость расхода расплава от степени открытия запорного устройства при постоянном уровне расплава (2/3 высоты корпуса) с использованием объемного метода измерения.

2. По калориферу (проектные режимы). Установление зависимости температуры газа от напряжения питания ТЭНов. Заданы рабочие диапазоны: расход воздуха, обеспечивающий скорость газа в реакторе от 0,05 до 0,3 м/с.

3. По реактору (конструктивные и режимные решения). Обоснована необходимость дополнительного электронагревателя корпуса для компенсации тепловых потерь и обеспечения равномерности температурного поля. Критерием оптимального режима определено равенство и постоянство температур газа на входе и выходе реактора. При этом соотношение расходов расплава и газа должно обеспечивать пленочный режим течения.

4. По методике проведения основного эксперимента (термическое разложение карбамата). Разработана детальная последовательность операций для будущих испытаний, включающая [15]:

- выход на тепловой режим с подачей воздуха;

- настройку температур на входе и выходе реактора с помощью калорифера и нагревателя корпуса;
- переключение с воздуха на инертный газ перед подачей расплава;
- контроль расхода расплава и уровня в плавителе;
- корректировку температуры газа на выходе из реактора по ходу процесса;
- безопасное завершение эксперимента с продувкой инертным газом и последующим охлаждением на воздухе до безопасных температур.

Выводы

Разработанные проектные, режимные и методические решения в совокупности обеспечивают полную инженерную основу для проведения эксперимента по термическому разложению карбамата в пленочном реакторе с инертной отдувкой. Определены зависимости для тарировки оборудования (плавитель, калорифер), заданы критерии оптимальности теплового и гидродинамического режимов (равенство температур на входе/выходе, пленочное течение), а также составлена безопасная и воспроизводимая методика эксперимента. Реализация предложенного подхода позволит получать стабильные результаты термического разложения карбаматов.

Литература

1. Н.М. Имашева, В.А. Ионова, Изв. высш. учебн. завед. Химия и хим. технол., 56, 10, 3–23 (2013).
2. Методы синтеза изоцианатов, карбаматов и мочевины карбонилированием нитросоединений: обзор. информ. НИИТЭХИМ, Москва, 1984. 16 с.
3. В.В. Хан, С.Н. Линченко, О.М. Дробышева, В.М. Бондина, Вещества цитотоксического, нейротоксического действия и ядовитые технические жидкости: учебно-методическое пособие. КГМУ, Краснодар, 2011. 108 с.
4. Я.Д. Самуилов, Н.Н. Шишкина, А.Я. Самуилов, Вестн. технол. ун-та, 15, 20, 158–160 (2012).
5. Пат. Германии 4124671A1 (1993).
6. Европ. пат. 0524554A2 (1997).
7. Пат. Японии 3238201 (2001).
8. Пат. Германии 10209095 (2003).
9. А.Я. Самуилов, Д.Р. Алекбаев, Д.Н. Хризанфоров, Я.Д. Самуилов, Вестн. технол. ун-та, 22, 4, 34–38 (2019).
10. А.А. Орлова. Дисс. канд. хим. наук, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, 2007. 158 с.
11. Пат. Китая 101857556A (2010).
12. Пат. Китая 101844064A (2014).
13. Р.Р. Дашкин. Дисс. канд. техн. наук, КНИТУ, Казань, 2020. 226 с.
14. Г.С. Борисов, В.П. Брыков, Ю.И. Дытнерский, С.З. Каган, Ю.Н. Ковалев, Р.Г. Кочаров, Н.В. Кочергин, С.И. Мартюшин, В.А. Набатов, А.М. Трушин, М.А. Шерышев, Основные процессы и аппараты химической технологии: Пособие по проектированию. Под ред. Ю.И. Дытнерского. 2-е изд. Химия, Москва, 1991. 496 с.
15. Пат. США 5449817 (1995).

References

1. N.M. Imasheva, V.A. Ionova, Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol., 56, 10, 3–23 (2013).

2. Methods for the synthesis of isocyanates, carbamates, and ureas by carbonylation of nitro compounds: Information review. NIITEKhIM, Moscow, 1984. 16 p.
3. V.V. Khan, S.N. Linchenko, O.M. Drobysheva, V.M. Bondina, Cytotoxic and neurotoxic substances and toxic technical liquids: Training manual. KGMU, Krasnodar, 2011. 108 p.
4. Ya.D. Samuilov, N.N. Shishkina, A.Ya. Samuilov, Vestn. Tekhnol. Univ., 15, 20, 158–160 (2012).
5. Ger. Pat. 4124671A1 (1993).
6. Eur. Pat. 0524554A2 (1997).
7. Jpn. Pat. 3238201 (2001).
8. Ger. Pat. 10209095 (2003).
9. A.Ya. Samuilov, D.R. Alekbaev, D.N. Khrizanforov, Ya.D. Samuilov, Vestn. Tekhnol. Univ., 22, 4, 34–38 (2019).
10. A.A. Orlova. Cand. Sci. (Chem.) Diss., D. Mendeleev RKhTU, Moscow, 2007. 158 p.
11. Chin. Pat. 101857556A (2010).
12. Chin. Pat. 101844064A (2014).
13. R.R. Dashkin. Cand. Sci. (Eng.) Diss., KNITU, Kazan, 2020. 226 p.
14. G.S. Borisov, V.P. Brykov, Yu.I. Dytnerskii, S.Z. Kagan, Yu.N. Kovalev, R.G. Kocharov, N.V. Kochergin, S.I. Martyushin, V.A. Nabatov, A.M. Trushin, M.A. Sheryshev, Basic processes and apparatuses of chemical technology: Design manual. Ed. by Yu.I. Dytnerskii. 2nd ed. Khimia, Moscow, 1991. 496 p.
15. U.S. Pat. 5449817 (1995).

© **А. Т. Галимова** – канд. тех. наук, доцент кафедры Процессы и аппараты химической технологии (ПАХТ), Нижнекамский химико-технологический институт (НХТИ) филиал Казанского национального исследовательского технологического университета (КНИТУ), Нижнекамск, Россия, galimovaat@ncti.ru; **Д. Р. Исламов** – аспирант, кафедры Технологии синтетического каучука (ТСК), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, islamD327@yandex.ru; **Д. Н. Латыпов** – канд. тех. наук, доцент кафедры ПАХТ, НХТИ филиал КНИТУ, Нижнекамск, Россия, dlatypov@yandex.ru; **А. А. Сагдеев** – канд. тех. наук, доцент кафедры ПАХТ, НХТИ филиал КНИТУ, Нижнекамск, Россия, sagdeev_aa@mail.ru; **М. Г. Гарипов** – канд. тех. наук, доцент кафедры ПАХТ, НХТИ филиал КНИТУ, Нижнекамск, Россия, vaelbuz1949@yandex.ru; **А. Р. Зарифов** – студент, НХТИ филиал КНИТУ, ayaz.zarifov@mail.ru; **Я. Д. Самуилов** – доктор хим. наук, профессор кафедры ТСК, КНИТУ, Казань, Россия, ysamuilov@yandex.ru.

© **A. T. Galimova** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor at the Department of Processes and Apparatuses of Chemical Technology (PACT), Nizhnekamsk Chemical Technology Institute (NCTI), branch of Kazan National Research Technological University (KNRTU), Nizhnekamsk, Russia, galimovaat@ncti.ru; **D. R. Islamov** – PhD-student at the Department of Synthetic Rubber Technology (SRT), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, islamD327@yandex.ru; **D. N. Latypov** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor at the PACT department, NCTI, branch of KNRTU, Nizhnekamsk, Russia, dlatypov@yandex.ru; **A. A. Sagdeev** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor at the PACT department, NCTI, branch of KNRTU, Nizhnekamsk, Russia, sagdeev_aa@mail.ru; **M. G. Garipov** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor at the PACT department, NCTI, branch of KNRTU, Nizhnekamsk, Russia, vaelbuz1949@yandex.ru; **A. R. Zarifov** – Student, NCTI branch of KNRTU, ayaz.zarifov@mail.ru; **Ya. D. Samuilov** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor at the SRT department KNRTU, Kazan, Russia, ysamuilov@yandex.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 23.04.26.

Дата принятия рукописи в печать – 26.05.26.