

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

67 963

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12o,17/03

Zgłoszono: 21.VII.1967 (P 121 831)

Pierwszeństwo: 27.VII.1966 Włochy

MKP C07c 127/04

Opublikowano: 4.VII.1973

UKD

Współtwórcy wynalazku: Mario Guadalupi, Umberto Zardi

Właściciel patentu: Snam Progetti S. p. A., Mediolan (Włochy)

Sposób wytwarzania mocznika o niskiej zawartości biuretu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania mocznika o niskiej zawartości biuretu.

Mocznik wytwarzany na skalę przemysłową przez reakcję amoniaku z dwutlenkiem węgla, po oddzieleniu nie przereagowanego karbaminianu amonu, powstającego jako produkt przejściowy, zawiera 0,5—2% biuretu, który tworzy się głównie podczas stężania roztworu mocznika. Jednakże w wielu przypadkach, np. do wytwarzania syntetycznych żywic, środków leczniczych oraz jako środek do nawożenia poprzez liście takich roślin jak tytoń, drzewa bananowe i bawełna, trzeba stosować mocznik zawierający nie więcej niż 0,5—0,1% wagowych biuretu.

Znany sposób zmniejszania zawartości biuretu w moczniku polega na krystalizacji mocznika z roztworu zanieczyszczonego biuretem, odwirowywaniu krystalicznego mocznika o niskiej zawartości biuretu i przemyciu otrzymanych kryształów wodą. Popłuczyny miesza się z ługiem macierzystym. Otrzymana mieszanina, oprócz 10—12% wagowych całkowitej ilości wytworzonego mocznika, zawiera jednak wszystkich biuret zawarty w roztworze podawanym odwirowywaniu, toteż nie może być zwracana do procesu krystalizacji, gdyż powodowałaby nagromadzenie się biuretu w roztworze i niemożliwość otrzymania mocznika o niskiej zawartości biuretu. Z tych względów odprowadza się część ługów z układu, w którym odbywa się krystalizacja i poddaje procesowi mającemu na celu

2

przeprowadzenie biuretu w mocznik. Proces ten polega na tym, że ługi poddaje się działaniu amoniaku pod ciśnieniem wynoszącym co najmniej 20 atm, przy czym biuret ulega przekształceniu w mocznik według reakcji przedstawionej na schemacie 1. Wadą tej metody jest konieczność stosowania specjalnej aparatury odpornej na wysokie ciśnienie. W celu uniknięcia tej wady proponowano, aby ługi macierzyste o dużej zawartości biuretu zwracać do reaktora, w którym odbywa się synteza mocznika lub do jednego ze stopni obróbki ciśnieniowej tego procesu w układzie obiegowym, w którym występuje amoniak i dwutlenek węgla, utworzone przez rozkład karbaminianu amonu i zwracanie ich następnie do reaktora. W reaktorze zachodzą reakcje przedstawione na schematach 2 i 3, a równocześnie część biuretu ulega przekształceniu w mocznik.

Proces ten ma tę wadę, że prawie połowa mocznika zawartego w ługu macierzystym i powstającego przez rozkład biuretu ulega ponownie przekształceniu w karbaminian amonu, przy czym tej niekorzystnej reakcji sprzyja doprowadzanie do układu wody zawartej w ługu (schemat 3). Poza tym rozkład biuretu na mocznik jest hamowany na skutek obecności w układzie innych produktów gazowych, zwłaszcza dwutlenku węgla. Zużycie pary wodnej, energii i wody chłodniczej jest duże, gdyż wzrasta ilość karbaminianu amonu, który należy zwracać.

Stwierdzono, że można uniknąć wszystkich wyżej opisanych wad i wytwarzać krystaliczny mocznik o nieznacznej zawartości biuretu, jeżeli ługi macierzyste po oddzieleniu kryształów mocznika poddaje się w przeciwnym kierunku działaniu praktycznie biorąc czystego amoniaku, w temperaturze 170—220°C i pod ciśnieniem 50—300 kG/cm². W tych warunkach biuret ulega szybkiemu rozkładowi na mocznik, przy czym przemiana ta jest prawie ilościowa. Warunki takie panują w reaktorze stosowanym do rozkładu karbaminianu amonowego przy wytwarzaniu mocznika metodą podaną w opisie patentowym nr 50 386, a ponieważ stwierdzono, że proces rozkładu biuretu nie oddziałuje ujemnie na dysocjację karbaminianu amonowego, przeto oba te procesy można prowadzić równocześnie w tym samym reaktorze. Daje to tę poważną korzyść, że umożliwia odprowadzanie z układu ługów pokrystalicznych o dużej zawartości biuretu, umożliwiając tym samym wytwarzanie czystego mocznika, a równocześnie unika się konieczności stosowania specjalnej aparatury odpornej na działanie wysokiego ciśnienia, gdyż wykorzystuje się urządzenie stosowane do rozkładu karbaminianu amonowego. Przemiana biuretu na mocznik sposobem według wynalazku przebiega znacznie sprawniej niż w procesach znanych, gdyż odbywa się w obecności większego nadmiaru amoniaku i pod ciśnieniem wyższym od panującego w reaktorze do syntezy mocznika.

Sposób według wynalazku jest wyjaśniony poniżej w odniesieniu do przykładu urządzenia do stosowania tego sposobu, przedstawionego schematycznie na rysunku.

Roztwór mocznika płynący ze strefy syntezy i

stężania płynie z rozdzielacza 1 i za pomocą pompy 2 jest kierowany do krystalizatora 3 przez przewód 4. W krystalizatorze 3 roztwór ten chłodzi się i stęży w dowolny znany sposób, na przykład utrzymując w krystalizatorze zmniejszone ciśnienie wprowadzając powietrze lub w inny sposób. Otrzymany roztwór przesycony, zawierający część kryształów w zawiesinie, płynie przewodem 5 do wirówki 6, do której przewodem 31 doprowadza się wodę do płukania kryształów. Kryształy mocznika, zawierające nieznaczną ilość biuretu (0,05—0,1%) podaje się za pomocą przenośnika taśmowego 7 do znanej suszarni 8, z której gotowy produkt odprowadza się przenośnikiem 9 do dalszego użycia. Oddzielony w wirówce 6 ług macierzysty przepływa przewodem 10 do zbiornika 11, z którego za pomocą pompy 12 i przewodem 13 jest częściowo zawracany do krystalizatora 3, a częściowo przez pompę 14 i przewód 15 kierowany do aparatu 16, w którym zachodzi rozkład karbaminianu amonowego. W aparacie 16 ług macierzysty miesza się z roztworem mocznika, dopływającym przez przewód 18 z pierwszego aparatu 17 do rozkładu karbaminianu, który jest zasilany przez przewód 35. W aparacie 16 mieszanina ługu macierzystego z roztworem mocznika płynie w przeciwnym kierunku do czystego amoniaku gazowego, doprowadzanego przewodem 19.

Proces rozkładu w aparacie 16 prowadzi się w temperaturze 150—200°C, pod ciśnieniem 50—300 kG/cm². Z aparatu 16, pozbawiony karbaminianu roztwór mocznika, zawierający ślady biuretu, płynie przewodem 20 do rozdzielacza 21, pracującego pod ciśnieniem 15—25 kG/cm². Większość amoniaku zawartego w roztworze mocznika zostaje tu oddzielona, a wodny roztwór mocznika ze śladami

Numer części urządzenia	4	7	9	10	13	15	18	20	22	31	35
mocznik	80.00	98.00	99.80	70.00	70.00	70.00	40.10	50.00	70.00	—	40.10
amoniak	—	—	—	—	—	—	23.30	30.00	6.00	—	25.50
dwutlenek węgla	—	—	—	—	—	—	3.60	—	—	—	—
woda	19.60	1.95	0.10	27.50	27.50	27.50	16.10	19.75	23.70	100.00	16.10
karbaminian	—	—	—	—	—	—	11.75	—	—	—	18.75
biuret	0.40	0.05	0.10	2.50	2.50	2.50	0.15	0.25	0.30	—	0.15
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
temperatura °C	120	50	90	50	50	70	190	190	150	—	180
ciśnienie absolutne kG/cm ²	0.8	1	1	1	3	100	100	100	17	—	120

amoniaku kieruje się następnie przez przewód 22 i odparowywacz 23 do rozdzielacza 1, pracującego pod ciśnieniem 0,6—1 kG/cm².

Pary, uchodzące z aparatu 16 i obu rozdzielaczy 21, 1, płyną do zbiornika 24, w którym mieszają się z roztworem karbaminianu i przewodem 25 płyną do reaktora 26, w którym prowadzi się syntezę mocznika. Oddzielony w naczyniu 24 amoniak przepływa przewodem 27 do przewodu 28 świeżego amoniaku, a następnie pompę 29 i podgrzewacz 30 jest kierowany do reaktora 26.

Gazowy amoniak doprowadzany do aparatu 16 do rozkładu karbaminianu przewodem 19 otrzymuje się korzystnie przez rozprężanie roztworu płynącego z reaktora 26 do rozdzielacza 32, pracującego pod ciśnieniem 10—150 kG/cm². W reaktorze 26 panuje ciśnienie 180—300 kG/cm² i temperatura 180—240°C. Świeży dwutlenek węgla jest doprowadzany do reaktora 26 przez przewód 33 i sprężarkę 34.

Sposób według wynalazku jest bliżej wyjaśniony w niżej podanym przykładzie.

Przykład. Stosując urządzenie wyżej opisane

proceedzi się proces w warunkach podanych w tabelicy, dla poszczególnych części urządzenia.

Stężenia poszczególnych substancji podane są w procentach w stosunku wagowym. Do aparatu 16 przez przewód 19 doprowadza się gazowy amoniak w ilości 400 kg na 1000 kg wytworzonego mocznika.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania mocznika o niskiej zawartości biuretu na drodze wykrystalizowywania i wydzielenia mocznika z roztworu mocznika zawierającego biuret, przemylwania go wodą i zawracania części pokrystalicznych ługów macierzystych o dużej zawartości biuretu do urządzenia, w którym odbywa się rozkład karbaminianu amonowego zawartego w roztworze mocznika odpływającym z reaktora, **znamienny tym**, że oprócz pokrystalicznych ługów macierzystych do wymienionego urządzenia wprowadza się w przeciwnym kierunku do ługów gazowy amoniak w temperaturze 170—220°C i pod ciśnieniem 50—300 kG/cm².

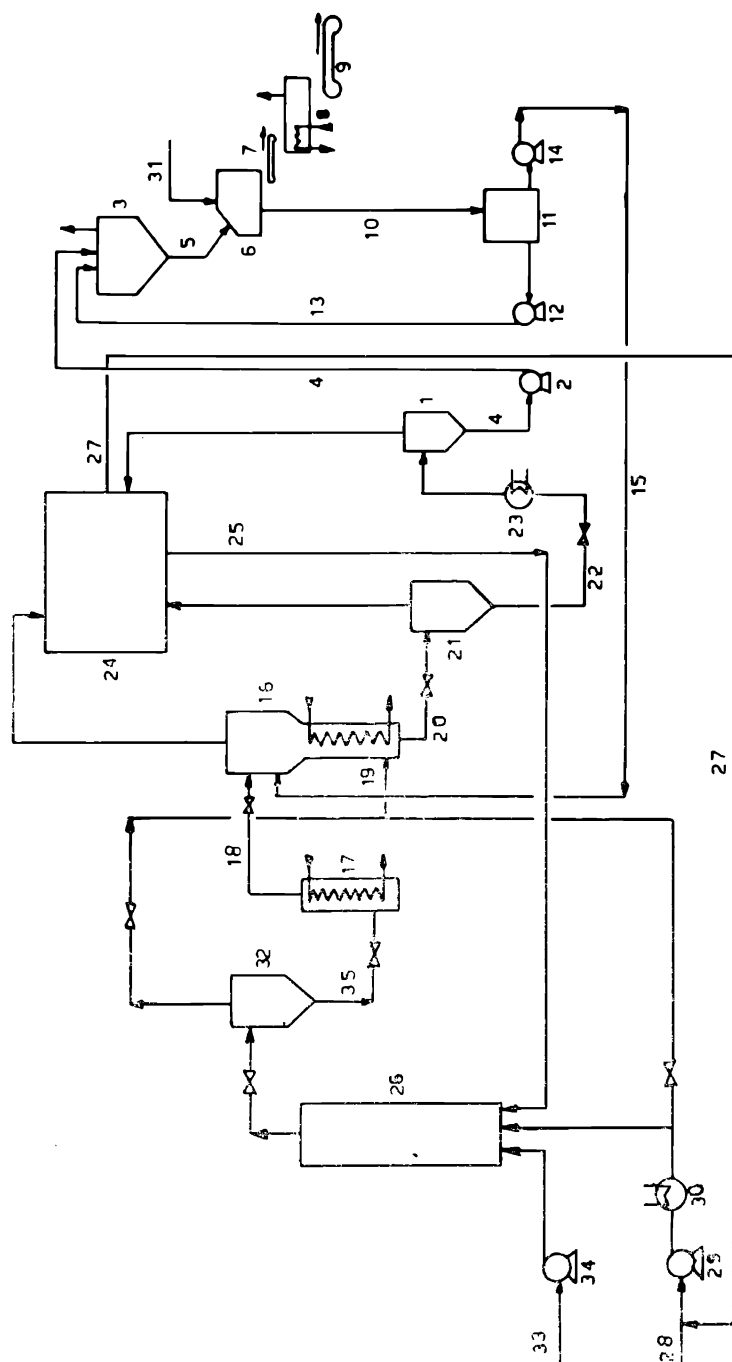
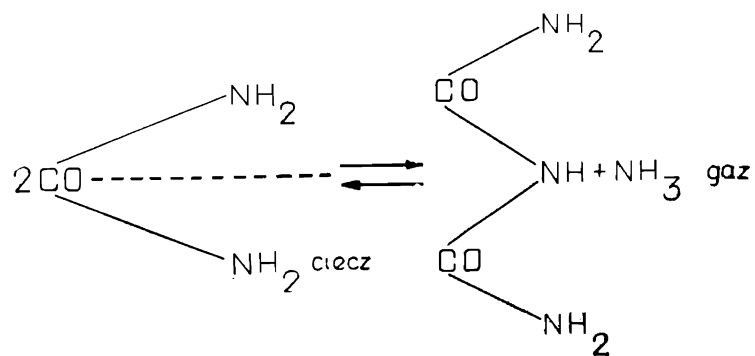
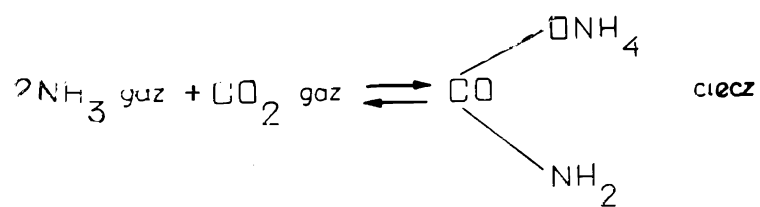


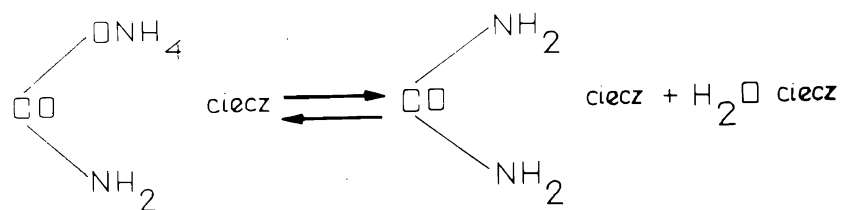
Fig. 1



SCHEMAT 1



SCHEMAT 2



SCHEMAT 3