



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 07.03.1967 (P. 119360)

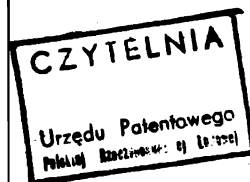
Pierwszeństwo: 10.03.1966 Norwegia

Zgłoszenie ogłoszono: 31.03.1973

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1975

Kl. 12o,17/03

MKP C07c 127/04



Twórcy wynalazku: Per Hallvard Nilsen, Leiv Ylvisaker

Uprawniony z patentu: Norsk Hydro-Elektrisk Kraelstofaktieselskab,
Oslo (Norwegia)

Sposób wytwarzania mocznika

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania mocznika z amoniaku i dwutlenku węgla.

Amoniak i dwutlenek węgla reagują ze sobą tworząc karbaminian amonu, który następnie zostaje rozłożony na mocznik i wodę.

Rozkład karbaminianu na mocznik i wodę jest niecałkowity, wobec czego nierozłożony karbaminian jest zwykle odzyskiwany i zawracany do reaktora, w którym wytwarza się mocznik.

Jak szczegółowo opisano poniżej, ogólnie znane są i stosowane w przemyśle różne sposoby zawracania reagentów nieprzereagowanych w trakcie syntezy do reaktora w którym odbywa się synteza mocznika. I tak, znana jest metoda zawracania nieprzereagowanych reagentów w postaci wodnych roztworów amoniaku i karbaminianu amonu lub też w postaci zawiesiny karbaminianu amonu w węglowodorze.

Sposoby te mają cztery wady a mianowicie: po pierwsze — poza urządzeniem do syntezy, niezbędne jest rozbudowane urządzenie do odzyskiwania nieprzereagowanych reagentów.

Urządzenie do regeneracji składa się z kilku kolumn absorpcyjnych dla CO_2 i NH_3 , wymienników ciepła w połączeniu z adsorberami i desorberami tych gazów oraz pomp niezbędnych rurociągów łączących poszczególne elementy aparatury.

Takie skomplikowane urządzenie w znacznym stopniu podraża koszty produkcji. Po drugie, sposoby te są nieekonomiczne z punktu widzenia go-

2

spodarki cieplnej ponieważ ciepło powstające w czasie syntezy karbaminianu amonu jest w większości stracone w wodzie chłodzącej w procesie absorpcji NH_3 i CO_2 . Po trzecie — konieczne w tym sposobie przepompowywanie gorącego i stężonego roztworu lub związku karbaminianu amonu z powrotem do reaktora, w którym odbywa się synteza mocznika, pociąga za sobą trudności w obsłudze, wysokie koszty utrzymania itp. Po czwarte — w sposobach tych, do reaktora wprowadza się duże ilości wody lub węglowodoru co powoduje zmniejszenie stopnia przemiany NH_3 i CO_2 oraz konieczność zwiększenia pojemności reaktora.

Te omówione wyżej niedogodności można wyeliminować, poprzez zawracanie nieprzereagowanych reagentów do reaktora w formie strumienia gorącego gazu o odpowiednio wysokiej temperaturze, który jest sprężony do ciśnienia takiego jak ciśnienie panujące w czasie syntezy. (Opis patentowy niemiecki nr 301 279.) Metoda ta ma jednak także szereg wad, które opisano poniżej.

Jeżeli sprężenie gorącego gazu dokonuje się za pomocą sprężarek tłokowych proces ten wymaga dużej przestrzeni, kosztownej instalacji, obsługi i konserwacji. Ponadto w praktyce wyłaniały się trudności związane z niemożliwością uniknięcia kondensacji i wytwarzania stałego karbaminianu amonu w sprężarce, co w konsekwencji powodowało trudności w obsłudze. Inną wadą jest to, że w sprężarce o chłodzeniu wielostopniowym cenne cie-

pło traci się w wodzie chłodzącej lub powietrzu chłodzącym.

Jeżeli sprężania dokonuje się za pomocą sprężarek turbinowych (opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 200 148) to wprowadzie nie ma trudności opisanych wyżej, ale występują inne trudności a mianowicie — sprężarki turbinowe wymagają stosunkowo dużych objętości gazu a konieczny przepływ gazu liczony w Nm³/h wzrasta wraz ze wzrostem ciśnienia przy wylocie. Z tego względu, sprężarki turbinowe stosuje się tylko w wielkich zakładach produkcyjnych. Jak wynika z literatury („Chem. and Eng. News” 6.09.1965, str. 10), sprężarki takie, stosuje się w zakładach o produkcji minimum 1500 ton^m mocznika/dobę.

Odpowiednio wysokie ciśnienie rzędu od 20—25 do 220 ata i odpowiednio niski ciężar cząsteczkowy gazu (okóło 21) wymagają jednej lub kilku sprężarek turbinowych wielostopniowych a wtedy instalacje sprężarkowe stają się bardzo kosztowne.

Znany jest sposób rozkładu nieprzereagowanego karbaminianu amonu zawartego w mieszaninie reakcyjnej, która opuszcza reaktor przez kilkustopniowe rozprężenie tej mieszaniny z jednoczesnym podgrzewaniem lub bez i zwracanie otrzymanych produktów gazowych do reaktora przez sprężanie ich na przykład w sprężarce turbinowej, która pracuje bez pośredniego międzystopniowego chłodzenia, lecz która jest chłodzona bezpośrednio przez dodawanie między każdą sprężarką i urządzeniem rozkładu karbaminianu zimnego gazu z urządzeń rozprężających (opis patentowy francuski nr 1 386 540).

Metoda ta ma jednak dwie wady: po pierwsze konieczne jest rozprężenie mieszaniny poreakcyjnej do stosunkowo niskiego ciśnienia np. 20—25 ata, w celu usunięcia jak największej ilości NH₃ i CO₂ co pociąga za sobą wysoki stosunek ciśnień przy powtórным sprężaniu gazu w celu zawrócenia go do reaktora mocznika a to z kolei pociąga za sobą konieczność posiadania bardzo kosztownej instalacji sprężarkowej. Poza tym, rozprężenie musi być dokonywane wielostopniowo co zwiększa inwestycje na urządzenie rozprężające i zbiorniki w których następuje rozkład karbaminianu a ponadto komplikuje proces. Po drugie — niemożliwe jest tym sposobem usunięcie dostatecznej ilości NH₃ w postaci gazowej co pozwoliłoby na zlikwidowanie urządzenia do regeneracji NH₃ po ostatnim stopniu rozprężenia do ciśnienia 1 atm. Ostatnio wymienione urządzenie do regeneracji składa się korzystnie z kolumny absorpcyjnej z dodatkowym wymiennikiem ciepła i pompy obiegowej oraz pompy nurnikowej dla odprowadzania zregenerowanego NH₃ i CO₂ w postaci roztworu karbaminianu amonu do reaktora rozkładu karbaminianu. Tego rodzaju urządzenie do regeneracji podwyższa zużycie siły elektrycznej i wody chłodzącej, wymaga zwiększonych inwestycji i komplikuje proces.

Znany jest rozkład nieprzemienionego karbaminianu amonu zawartego w mieszaninie reakcyjnej, w obecności gazu obojętnego (opis patentowy norweski nr 101 761). Duża ilość gazu obojętnego, jaka musi być utrzymywana w obiegu — jest jednak niekorzystna z punktu widzenia ekonomicznego. W procesach otrzymywania mocznika, gdzie nieprze-

mienione reagenty są zwracane do reaktora w postaci roztworu karbaminianu, gaz obojętny utrudnia kondensację usuniętego gazu. W procesach otrzymywania mocznika, w których nieprzemienione reagenty zwracane są do reaktora w postaci gorącego gazu, stosowanie gazu obojętnego pociąga za sobą konieczność powiększenia objętości reaktora, w którym odbywa się synteza mocznika.

Znany jest ponadto, rozkład nieprzemienionego karbaminianu amonu zawartego w mieszaninie poreakcyjnej opuszczającej reaktor syntezy mocznika przez odpędzenie przy wysokim ciśnieniu i wysokiej temperaturze z jednoczesnym dostarczaniem gazowego amoniaku (opis patentowy francuski nr 1 356 508). Sposób ten ma poważną wadę a mianowicie mieszanina poreakcyjna zawiera dużą ilość rozpuszczonego NH₃, który należy odprowadzić i zregenerować co podraża i komplikuje proces otrzymywania mocznika.

Wreszcie znany jest rozkład nieprzemienionego karbaminianu amonu zawartego w mieszaninie reakcyjnej opuszczającej reaktor mocznika przy ciśnieniu wyższym niż 10 ata przez odpędzanie przy równoczesnym ogrzewaniu i przy równoczesnym wprowadzaniu gazowego dwutlenku węgla w przeciwnym kierunku do mieszaniny poreakcyjnej. (Opis patentowy norweski nr 102 962.) Rozkład przez wprowadzenie gazowego CO₂ w przepływie przeciwnym do stopionego mocznika ma pewną przewagę w porównaniu z innymi znanymi sposobami rozkładu karbaminianu amonu, lecz sposób opisany w wymienionym patencie posiada pewne zasadnicze wady. Z patentu tego wynika, że jeżeli odpędzanie dokonuje się przy ciśnieniu równym ciśnieniu w czasie syntezy, to ciśnienie to i temperatura muszą być odpowiednio niskie. Do tego celu stosuje się reaktory o dużej pojemności.

Ze wspomnianego wyżej opisu patentowego wynika również, że jeżeli odpędzanie dokonuje się przy niższych ciśnieniach niż ciśnienie panujące w czasie syntezy, to gorący, stężony roztwór karbaminianu amonu należy przepompować z powrotem do reaktora w którym odbywa się synteza mocznika, co pociąga za sobą trudności operacyjne. Poza tym, do kondensacji karbaminianu należy dodać odpowiednią ilość wody, uzależnioną od ilości CO₂, która oddziałuje niekorzystnie na stan równowagi w reaktorze mocznika.

Celem wynalazku jest wytwarzanie mocznika z NH₃ i CO₂, w procesie wymagającym mniejszego nakładu kapitału, niższych kosztów produkcyjnych, a ponadto będącego prostszym od dotychczas znanych sposobów produkcji mocznika.

Sposób według wynalazku jest nowym sposobem wytwarzania mocznika łączącym w sobie znane omówione wyżej sposoby to znaczy recyrkulację gorącego sprężonego gazu i odpędzanie karbaminianu amonowego dwutlenkiem węgla.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że połączenie sposobu odpędzania karbaminianu amonu CO₂ z recyrkulacją gorącego sprężonego gazu prowadzi do uzyskania efektów znacznie większych od tych, których można byłoby spodziewać się przez to połączenie to znaczy przez zsumowanie efektów uzyskiwanych w poszczególnych etapach.

Sposobem według wynalazku mocznik wytwarza się przez reakcję NH_3 i CO_2 w temperaturze 180—220°C pod ciśnieniem 100—400 atm przy czym nieprzekształcony w mocznik karbaminian amonu rozkłada się na gazowy NH_3 i CO_2 z zastosowaniem jedno lub kilkustopniowego rozprężania mieszaniny poreakcyjnej do ciśnienia 30—150 atm przed końcowym rozprężaniem do ciśnienia w przybliżeniu atmosferycznego i przy jednoczesnym przepuszczaniu w jednym lub kilku stopniach rozprężania, w przeciwnym kierunku do mieszaniny poreakcyjnej dwutlenku węgla jako gazu odpędzającego w ilości 60—100% CO_2 potrzebnego do syntezy mocznika oraz przy dostarczaniu ciepła przynajmniej w jednym stopniu rozprężania po czym otrzymane produkty gazowe zawierające NH_3 i CO_2 spręża się do ciśnienia syntezy i zwraca się do reaktora syntezy mocznika a mocznik odprowadza się z układu.

W sposobie według wynalazku korzystne jest, aby całkowitą ilość świeżego CO_2 niezbędnego do syntezy mocznika dostarczyć w postaci gorącego gazu do sekcji rozkładu karbaminianu. W celu usunięcia z mieszaniny reakcyjnej jak największej ilości zawartego w niej NH_3 korzystne jest, aby gorący gazowy CO_2 , który jest doprowadzany do sekcji rozkładu karbaminianu był w całości doprowadzony do ostatniego stopnia rozprężania.

Termin gorący CO_2 oznacza gazowy CO_2 , który sprężono przed wprowadzeniem go do procesu nie schładzając go. Ciepło zawarte w tym gazie jest jednak niewystarczające do rozkładu karbaminianu co pociąga za sobą konieczność dodatkowego dostarczenia ciepła.

Jeśli stopiony mocznik rozpręża się dwustopniowo, to ciśnienie w pierwszym stopniu powinno wynosić 50—150 ata, w drugim 30—100 ata. W pierwszym stopniu rozprężania może zachodzić jedynie rozprężanie co powoduje pewien rozkład karbaminianu amonu, ale korzystne jest dostarczenie w tym stopniu również pewnej ilości ciepła gdyż wtedy stopień rozkładu karbaminianu zwiększa się. Jeśli stopiony mocznik rozpręża się tylko jednostopniowo to ciśnienie w tym stopniu powinno wynosić 50—150 ata, przy czym korzystne jest gdy jest ono równe ciśnieniu wynoszącemu około 40—50% ciśnienia panującego w reaktorze do syntezy.

Część świeżego gazowego CO_2 potrzebnego do wytwarzania mocznika może być wprowadzana bezpośrednio do sekcji syntezy poza sekcją rozkładu karbaminianu. Zamiast dostarczania części świeżego gazowego CO_2 bezpośrednio do reakcji syntezy można go doprowadzić również do strumienia gazu obiegowego od strony ssącej jednej ze sprężarek. Najdogodniejsze jednak jest, gdy świeży gazowy CO_2 niezbędny do syntezy mocznika dostarczany jest w całości do stopionego mocznika w ostatnim stopniu rozprężania.

W przypadku rozprężania jednostopniowego produkty gazowe zostają sprężone do ciśnienia syntezy adiabatycznie. W przypadku rozprężania dwu lub wielostopniowego pomiędzy każdą sprężarką i urządzeniem do rozkładu karbaminianu odprowadza się ciepło przez dodanie zimnego gazu z urządzeń rozprężających. Po końcowym rozprężeniu do ciśnienia zbliżonego do atmosferycznego stopiony

zawodniony mocznik zostaje przepompowany do następnych urządzeń celem odparowania i rozpylania w zwykły sposób.

W sposobie według wynalazku świeży amoniak stosowany jako substrat dodawany jest w postaci gazowej lub ciekłej przy czym zanim zostanie wprowadzony do sekcji syntezy zostaje zmieszany z gorącymi gazami powrotnymi zwracanymi do reaktora pochodzącymi z rozkładu karbaminianu. Sekcja syntezy mocznika może obejmować jeden lub kilka szeregowo połączonych reaktorów, jak na przykład wymiennik ciepła stosowany samodzielnie lub użyty jako reaktor wstępny poprzedzający jeden lub kilka właściwych reaktorów. Wytworzona w reakcji syntezy para wystarcza zwykle do pokrycia zapotrzebowania na parę w całym procesie. Gazy obojętne, które głównie wchodzi do procesu razem z dwutlenkiem węgla, mogą być doprowadzone w znany sposób przy pełnym ciśnieniu panującym w czasie syntezy, które wynosi 100—400 ata korzystnie 200—250 ata. Temperatura w sekcji syntezy wynosi 180—220°C w zależności od ciśnienia oraz od stosunku molowego NH_3/CO_2 w etapie zasilania, który wynosi 2:1—4:1, korzystnie zawiera się pomiędzy 2:1 a 3:1.

W przypadku jednostopniowego rozprężania, rozkładu dokonuje się przez odpędzanie gorącym CO_2 . Przed kolumną odpędzającą ustawia się w znany sposób zbiornik rozprężeniowy lub reaktor rozkładu i oddzielacz tak, że część rozkładu zachodzi w rozprężarce lub w reaktorze rozkładu, przez co kolumna zostaje odciążona lub też instaluje się podgrzewacz bez oddzielnego oddzielacza. Podczas rozkładu, dostarcza się ciepło jednorazowo lub w częściach podczas odpędzania gazowym CO_2 przy użyciu wewnętrznej węzownicy parowej lub wymienników ciepła w kolumnie odpędowej albo przy użyciu zewnętrznych wymienników ciepła połączonych z kolumną odpędzającą. W przypadku rozkładu dwu lub wielostopniowego pod różnymi ciśnieniami, ostatni stopień wykorzystany jest do odpędzania za pomocą gorącego gazowego CO_2 i o ile jest to pożądane połączony jest on ze zbiornikiem rozprężającym, reaktorem rozkładu lub podgrzewaczem, jak to omówiono w rozwiązaniu jednostopniowym.

Ciepło musi być dodane w co najmniej jednym stopniu rozprężania. Gazy, które zostają odpędzane, są doprowadzane z powrotem do reaktora do syntezy w postaci strumienia gorącego gazu za pomocą sprężarek turbinowych. Tak traktowany roztwór mocznika, który opuszcza ostatni etap rozprężania jest praktycznie wolny od amoniaku i może być przesłany do dalszej przeróbki.

Sposób według wynalazku daje szereg korzyści w stosunku do dotychczas znanych sposobów a mianowicie:

— ciśnienie w urządzeniu do odpędzania może być w optymalnych granicach dowolnie wybrane niezależnie od ciśnienia kondensacji,

— ciśnienie kondensacji tj. ciśnienie przy którym odbywa się synteza, może być zwiększone do wartości optymalnej niezależnie od ciśnienia odpędzania co powoduje dodatkowe korzyści a mianowicie: nie jest konieczne dodawanie wody pod-

czas kondensacji oraz para wytwarzana dzięki ciepłu kondensacji i reakcji ma stosunkowo wysokie ciśnienie i dlatego może być wykorzystana w procesie.

Przez „kondensację” należy rozumieć kondensację pary wodnej do wody i jednoczesną kondensację i reakcję gazowego NH_3 i gazowego CO_2 do wodnego roztworu karbaminianu amonu. Jeżeli kondensację prowadzi się pod niskim ciśnieniem i w niskiej temperaturze konieczne jest dodanie wody w celu uzyskania wodnego roztworu karbaminianu.

Stosując gazowy CO_2 w czasie rozkładu karbaminianu amonu, wystarczy rozprężyć mieszaninę reakcyjną jedynie do około 40–50 ata, aby odzyskać nieprzereagowany NH_3 , podczas gdy dotychczas, bez rozkładowego CO_2 , konieczne było rozprężenie do około 20–25 ata. Przy ciśnieniu w czasie syntezy, na przykład 220 ata stosunek tego ciśnienia do powtórnego sprężania gazów zostaje zgodnie z wynalazkiem obniżony z około 10-krotnego do około 5-krotnego. Redukcja stosunku ciśnień umożliwia w praktyce obniżenie ilości sprężarek turbinowych na przykład z trzech do dwóch. Przez dodanie większości świeżego gazowego CO_2 niezbędnego do syntezy mocznika do sekcji rozkładu karbaminianu, średni ciężar cząsteczkowy usuwanych gazów zwiększa się z około 21, do około 28–52, co umożliwia zmniejszenie ilości kół w sprężarkach turbinowych. Sposób według wynalazku daje dalsze dwie korzyści wynikające ze sprężenia gazów. W sprężarkach turbinowych, przemysłowo dające się uzyskać ciśnienie końcowe jest proporcjonalne do ilości gazu obliczonego w Nm^3/h . W sposobie według wynalazku, w którym główną ilość gazowego CO_2 dla syntezy mocznika dodaje się korzystnie do ostatniego stopnia rozkładu karbaminianu, ciśnienie końcowe w sprężarce CO_2 jest znacznie niższe od ciśnienia w czasie syntezy, podczas gdy ilość gazu przechodząca przez sprężarki turbinowe dla recyrkulacji gorącego gazu do reaktora mocznika wzrasta z dodawaną ilością świeżego gazowego CO_2 . Niższe ciśnienie umożliwia w praktyce wykorzystanie sprężarek turbinowych również dla dostarczenia całej ilości świeżego gazowego CO_2 , podczas gdy w tym samym czasie, dzięki większej ilości gazu, uzyskuje się wyższą wydajność w sprężarkach turbinowych, które sprężają gorący gaz do ciśnienia odpowiadającego ciśnieniu panującemu w czasie syntezy.

Po drugie rozprężenie może być dokonane w mniejszej ilości stopni niż w proponowanych dotychczas procesach z recyrkulacją gorącego gazu za pomocą sprężarek turbinowych. To obniża ilość zbiorników rozprężeniowych oraz reaktorów w których odbywa się rozkład karbaminianu jak również upraszcza proces.

Po trzecie, stosując sposób według wynalazku nie są potrzebne urządzenia do regeneracji NH_3 z gazu otrzymanego z ostatniego stopnia ciśnienia (1 ata), strata NH_3 w stopionym moczniku przez rozprężenie do 40–50 ata z odpędzeniem gazowym CO_2 wynosi tylko jedną czwartą straty NH_3 przy konwencjonalnym rozprężeniu do 20–25 ata.

Jeżeli jednak dopuści się nieco większą stratę

NH_3 w końcowym stopniu rozprężenia 1 ata/lub, jeśli gazu opuszczającego końcowy stopień rozprężania (do 1 ata) używa się do produkcji HNO_3 , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ itd. rozprężenie może być dokonywane tylko w jednym stopniu ciśnienia, na przykład około 100 ata.

Sposób według wynalazku umożliwia w praktyce użycie recyrkulacyjnego gorącego gazu i turbosprężarek do całego procesu sprężania gazu w znacznie mniejszych urządzeniach niż zezwalały na to znane dotychczas sposoby produkcji mocznika. Celem wykorzystania zalet jakie daje recyrkulacja gorącego gazu i turbosprężarki dla całego procesu sprężania gazu konieczne było przy dotychczas znanych sposobach osiąganie minimalnej wydajności produkcyjnej 1400–1500 ton mocznika na dobę, podczas gdy sposób proponowany umożliwia obniżenie tej granicy poniżej 1000 ton mocznika na dobę.

Wszystko to prowadzi do tego, że sposób według wynalazku jest znacznie prostszy od dotychczas znanych sposobów.

Stosując sposób według wynalazku obniża się inwestycje budowlane, upraszcza wyposażenie zakładu, umożliwia łatwiejszą i bezpieczniejszą obsługę, obniża koszty konserwacji, zmniejsza obszar zakładu.

Sposób według wynalazku omówiono dokładnie poniżej, opierając się na załączonych rysunkach. Rysunek na fig. 1 przedstawia sposób prowadzenia reakcji polegający na dwustopniowym rozprężeniu roztworu stopionego mocznika z rozkładem karbaminianu i doprowadzeniem ciepła w obydwu stopniach, natomiast rysunek na fig. 2 przedstawia sposób polegający na jednostopniowym rozprężeniu stopionego mocznika z jednoczesnym ogrzewaniem.

Zgodnie z rysunkiem na fig. 1 ciekły amoniak przewodem 1 przez pompę 2 i przewodem 3 doprowadza się do odparowywacza lub podgrzewacza amoniaku 4. Strumień amoniaku, który opuszcza urządzenie 4 miesza się ze strumieniem ochłodzonego gazu obiegowego wychodzącego z wymiennika ciepła 2. Mieszaninę tę doprowadza się do reaktora 9. Jeżeli jest to konieczne, część dwutlenku węgla może być także bezpośrednio przewodem 10 doprowadzona do reaktora 9, ale główną ilość świeżego CO_2 niezbędnego do syntezy mocznika dodaje się w ostatnim etapie rozkładu karbaminianu. Do płaszcza reaktora 9 przewodem 11, doprowadza się zasilającą wodę kotłową przy czym wytwarza się para, która może być odprowadzona przewodem 44 i wykorzystana w formie pary nasyconej dla pokrycia zapotrzebowania procesu na ciepło i/lub może być przegrzana w wymienniku ciepła 7 podczas chłodzenia gorących gazów obiegowych i użyta jako para przegrzana w turbinie parowej. Z reaktora 9 mieszanina reakcyjna zawierająca mocznik, wodę, nieprzemieniony w mocznik karbaminian amonu i rozpuszczony NH_3 przepływa przewodem 14 do separatora gazu obojętnego 15, z którego przewodem 17 i przez zawór 18 uchodzą gazy obojętne.

Zamiast przewodu 17 jeśli jest to pożądane można zainstalować urządzenie dla chłodzenia gazów w celu kondensacji gazowego amoniaku, dzięki

czemu zmniejsza się ilość amoniaku, który uchodzi z gazami obojętnymi. Mieszaninę reakcyjną następnie rozpręża się w zaworze 20 do ciśnienia 50—150 ata i doprowadza się od dołu do ogrzewanego parą urządzenie 21 w którym następuje rozkład karbaminianu a następnie przewodem 22 przesyła się do separatora 23 z którego strumień cieczy, po rozprężeniu w zaworze 25 do ciśnienia np. 30—100 ata, doprowadzony jest do szczytu kolumny odpędzającej 26. Do kolumny tej doprowadzany jest w przeciwnym kierunku do cieczy od dołu przewodem 27 dwutlenek węgla przy równoczesnym ogrzewaniu całej kolumny przez co zostaje praktycznie osiągnięty całkowity rozkład karbaminianu amonu i usunięcie substancji gazowych.

Można również pominąć doprowadzenie ciepła do kolumny 26 i wprowadzić przez sprężarkę turbinową 30 gorący gazowy CO_2 w celu dokonania rozkładu karbaminianu i usunięcia gazu z podgrzanego gorącego stopionego mocznika.

Świeży gazowy CO_2 dostarczany jest do kolumny 26 po sprężeniu go w sprężarce turbinowej 30 do ciśnienia np. 30—100 ata. Gaz wychodzący z wierzchołka kolumny 26 jest sprężany w sprężarce 32 do ciśnienia panującego w pierwszym stopniu rozprężania i mieszany ze strumieniem gazu wychodzącego z separatora 23 po czym ta mieszanina gazów jest sprężana w sprężarce 35, chłodzona w wymienniku ciepła 7 i mieszana ze świeżym amoniakiem jak opisano wcześniej. Zamiast używania dwóch sprężarek 32 i 35, możliwe jest użycie tylko jednej sprężarki do której gaz opuszczający separator 23 (z pierwszego stopnia rozprężania) doprowadza się pod odpowiednim ciśnieniem.

Można część świeżego CO_2 doprowadzać do sprężarki 32 zamiast do reaktora syntezy 9.

Roztwór mocznika opuszczający od dołu kolumnę 26 zawiera poza wodą i mocznikiem poniżej 1% wagowego amoniaku oraz poniżej 4% wagowych dwutlenku węgla. Roztwór ten zostaje rozprężony w zaworze 38 do ciśnienia w przybliżeniu atmosferycznego, przechodzi do separatora 40, gdzie zostają oddzielone gazowe produkty a czysty roztwór mocznika, pompą 42 przekazany jest do dalszej przeróbki.

Fig. 2 przedstawia sposób według wynalazku polegający na jednostopniowym rozkładzie karbaminianu amonu pod wpływem doprowadzonego ciepła i gazowego CO_2 . W przeciwieństwie do fig. 1, na której pokazano konwencjonalne urządzenie do rozkładu karbaminianu i kolumnę odpędzającą pracującą przy niższym ciśnieniu, niż ciśnienie panujące w urządzeniu do rozkładu karbaminianu, na fig. 2 pokazano te same urządzenie ale pracujące przy jednakowym ciśnieniu.

Ciśnienie w kolumnie 21 gdzie następuje rozkład karbaminianu amonu i w kolumnie odpędowej 26 wynosi 50—150 ata korzystnie 40—50% wartości ciśnienia pod którym prowadzona jest synteza. W ten sposób proces bardzo się upraszcza. Takie rozwiązanie jest szczególnie korzystne, gdy w innych oddziałach mogą być wykorzystane małe ilości amoniaku i dwutlenku węgla w roztworze mocznika wychodzącego z kolumny 26. Jeżeli to konieczne, pozostałe gazy można absorbować zwy-

klą metodą w małej ilości wody i przepompować z powrotem do kolumny 26.

Poniższe przykłady ilustrują sposób według wynalazku.

5 Przykład I. Do reaktora 9 (fig. 1) wprowadza się 28,75 t/h NH_3 i 86,46 t/h gorącego dodatkowo ogrzanego ciepłem sprężania gazu o składzie: 31,95 t/h NH_3 , 52,35 t/h CO_2 i 2,15 t/h H_2O , oraz przewodem 11 zasilającą wodę kotłową. Ciśnienie w reaktorze wynosi 220 ata a temperatura 200°C. Mieszaninę reakcyjną składającą się z 50 t/h mocznika, 32,35 t/h, 15,7 t/h CO_2 i 17,15 t/h H_2O rozpręża się do ciśnienia 100 ata przeprowadzając ją przez zawór redukcyjny 20 i ogrzewa parą w wymienniku ciepła 21 do temperatury 180°C. Z separatorem 23 przewodem 33 przepływa 25,65 t/h gazu o składzie 18,10 t/h NH_3 , 7,80 t/h CO_2 i 0,70 t/h H_2O do sprężarki turbinowej 35. Z dna separatora 23, przewodem 24 przechodzi 88,55 t/h roztworu mocznika zawierającego 50 t/h mocznika, 14,20 t/h NH_3 , 7,9 t/h CO_2 i 16,45 t/h H_2O . Ten roztwór rozpręża się do ciśnienia 45 ata w zaworze redukcyjnym 25 i wprowadza u wierzchołka do kolumny odpędowej 26, gdzie jest poddany działaniu w przeciwnym kierunku 25 gorącego CO_2 , ogrzanego ciepłem sprężania tego CO_2 doprowadzonego bez chłodzenia przewodem 27 ze sprężarki turbinowej 30 i równocześnie ogrzanego parą z kolumny odpędowej 26 do temperatury 140°C.

Para jest dostarczana do kolumny odpędowej 26 przewodem 28. Przewodem 37 z wierzchołka kolumny 26 odchodzi 59,80 t/h gazu zawierającego 13,80 t/h NH_3 , 44,55 t/h CO_2 i 1,45 t/h H_2O . Gaz 35 przechodzi przewodem 31 do sprężarki turbinowej 32 i tu jest sprężony do ciśnienia 100 ata, zmieszany ze strumieniem gazu z przewodu 33 odchodzącego z separatora 23 i mieszanina gazu przechodzi do sprężarki odśrodkowej 35, gdzie jest sprężona do ciśnienia równego ciśnieniu panującemu podczas syntezy. Gorący sprężony gaz jest chłodzony w wymienniku ciepła 7, z którego przewodem 44 i 45 odprowadzany jest, odpowiednio nasycony i przegrzany strumień, a następnie zmieszany z doprowadzonym świeżym NH_3 , zwracany jest do reaktora 9. Z dna kolumny odpędowej 26 przewodem 37 w sposób ciągły odprowadzane jest 67,55 t/h roztworu mocznika składającego się z 50 t/h mocznika, 0,40 t/h NH_3 , 2,13 t/h CO_2 i 15,0 t/h H_2O .

Wodny roztwór mocznika odprowadzany jest z procesu pompą 42 i przewodem 43.

55 Przykład II. Do reaktora 9 (fig. 2) wprowadza się 29,10 t/h NH_3 i 92,45 t/h gorącego sprężonego gazu zawierającego 29,85 t/h NH_3 , 61,10 t/h CO_2 i 1,5 t/h H_2O . Ciśnienie w reaktorze 9 wynosi 210 ata a temperatura 200°C. Mieszanina reakcyjna zawierająca 50 t/h mocznika, 30,6 t/h NH_3 , 24,45 t/h CO_2 i 16,50 t/h H_2O , jest rozprężona do ciśnienia 100 ata w zaworze redukcyjnym 20 i ogrzana parą w wymienniku ciepła 21 a następnie 60 przechodzi do separatora 23.

Z separatora 23 stop jest w sposób ciągły doprowadzany do kolumny odpędowej 26 gdzie jest poddany w przeciwnym kierunku działaniu strumienia 39,50 t/h CO_2 , doprowadzonego przewodem 27 przy rów-

noczesnym podgrzaniu go do takiej temperatury, aby temperatura cieczy wypływającej z dna kolumny wynosiła 145°C. Całkowita ilość gazu z kolumny odpędowej 26 i separatora 23 składa się z 29,85 t/h NH_3 , 61,10 t/h CO_2 i 1,50 t/h H_2O i gaz ten sprężany jest w sprężarce 32 do ciśnienia odpowiadającego ciśnieniu pod jakim prowadzona jest synteza.

Gorący sprężony gaz jest chłodzony w wymienniku ciepła 7, mieszany ze świeżym NH_3 i zawracany do reaktora 9. Z dna kolumny odpędowej 26 przewodem 37 odprowadzane jest 68,60 t/h roztworu mocznika o następującym składzie: 50 t/h mocznika, 0,75 t/h NH_3 , 2,85 t/h CO_2 i 15 t/h H_2O .

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania mocznika przez reakcję NH_3 i CO_2 w temperaturze 180—220°C pod ciśnieniem 100—400 atm przy czym nieprzekształcony w mocznik karbaminianu amonu rozkłada się na gazowy NH_3 i CO_2 z zastosowaniem jedno lub kilkustopniowego rozprężania mieszaniny poreakcyjnej do ciśnienia 30—150 atm przed końcowym roz-

prężaniem do ciśnienia w przybliżeniu atmosferycznego i przy jednoczesnym przepuszczaniu w jednym lub kilku stopniach rozprężania, w przeciwnym kierunku do mieszaniny poreakcyjnej CO_2 jako gazu odpędzającego oraz przy dostarczeniu ciepła przynajmniej w jednym stopniu rozprężania, po czym otrzymane produkty rozkładu zawierające NH_3 i CO_2 zawraca się do reaktora syntezy mocznika a mocznik odprowadza się z układu, **znamienny tym**, że rozkład nieprzekształconego w mocznik karbaminianu amonu prowadzi się doprowadzając do stopni rozprężania mieszaniny poreakcyjnej 60—100% CO_2 potrzebnego do syntezy mocznika, w postaci gorącego gazu, po czym otrzymane produkty rozkładu karbaminianu amonu zawierające CO_2 i NH_3 spręża się do ciśnienia przy którym zachodzi synteza mocznika i w postaci gorącego sprężonego gazu zawraca do reaktora.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że syntezę mocznika prowadzi się pod ciśnieniem 150—300 atmosfer, w temperaturze 185—215°C, po czym zawarty w otrzymanej mieszaninie poreakcyjnej karbaminian amonu rozkłada się na amoniak i dwutlenek węgla przez rozprężanie mieszaniny reakcyjnej do ciśnienia 50—100 atmosfer.

FIG.1

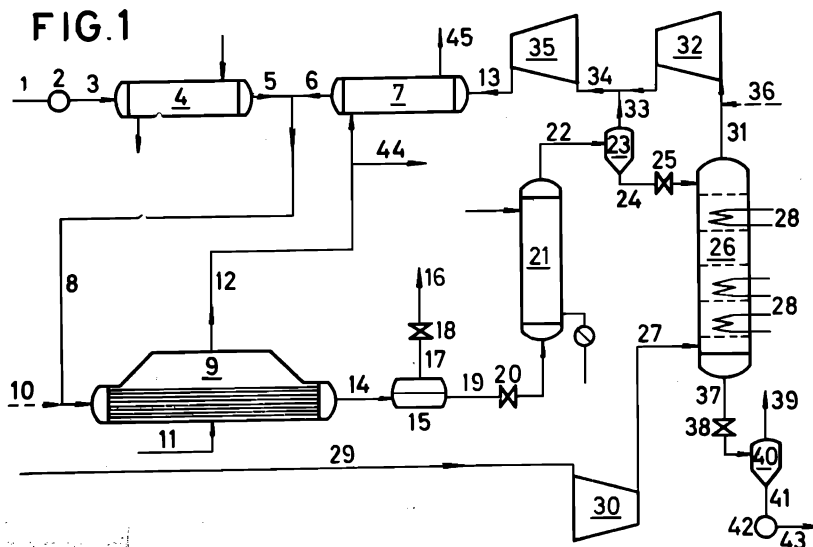


FIG.2

