



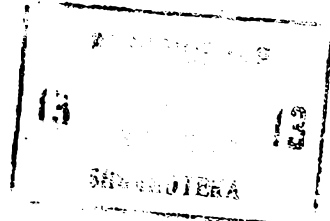
СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1113377 A

з (51) С 07 С 126/02

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



(21) 3333923/23-04

(22) 19.08.81

(46) 15.09.84. Бюл. № 34

(72) Д.М.Горловский, В.И.Кучерявый,
Б.П.Мельников, С.М.Курносков
и С.М.Симонов

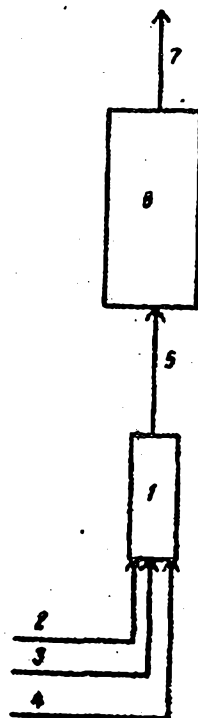
(53) 661.717.5.07 (088.8)

(56) 1. Кучерявый В.И., Лебедев В.В.
Синтез и применение карбамида. Л.,
"Химия", 1970, с. 187-208.

2. Авторское свидетельство СССР
по заявке № 2608603/23-04,
кл. С 07 С 126/02, 1978 (прототип).

(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОЧЕВИНЫ
из аммиака и двуокиси углерода в двух

соединенных последовательно зонах
при повышенных температуре и давлении и средней линейной скорости движения реакционной смеси 0,02 - 0,3 м/с в первой зоне и температуре 180-200°C и давлении 180-210 атм во второй зоне с последующей рециркуляцией непрореагировавших веществ, отличающийся тем, что, с целью повышения производительности, процесс в первой зоне осуществляют при давлении 210-460 атм, поддерживая температуру в начале первой зоны 160-170°C, а на выходе из этой зоны 190-230°C.



(19) SU (11) 1113377 A

Изобретение относится к усовершенствованному способу получения мочевины из аммиака и двуокиси углерода.

Известен способ получения мочевины путем синтеза ее из аммиака и двуокиси углерода с полным жидкостным рециклом непрореагировавшего сырья в виде водного раствора углеаммонийных солей - УАС [1].

Однако этот способ характеризуется сравнительно низкими значениями степени превращения CO_2 (X) и удельной производительности реакционного объема (П), что обуславливает необходимость сооружения колонн синтеза с большим реакционным объемом и высокие энергозатраты на переработку непрореагировавшего сырья.

Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности и достигаемому эффекту является способ получения мочевины из аммиака и двуокиси углерода, согласно которому процесс осуществляют в двух соединенных последовательно зонах с рециркуляцией непрореагировавших веществ, причем в первой зоне процесс ведут при температуре $160-220^\circ\text{C}$ и давлении $140-420$ атм, поддерживают продолжительность пребывания реакционной смеси $0,5-10$ мин и среднюю линейную скорость ее движения $0,02-0,30$ м/с, а во второй зоне процесс ведут при температуре $160-420^\circ\text{C}$ и давлении $140-420$ атм $10-30$ мин. Этот способ содержит технологические приемы, которые позволяют оптимизировать кинетические, гидродинамические и термодинамические факторы и в результате увеличить удельную производительность узла синтеза в $1,5-3$ раза с повышением степени превращения [2].

Обеспечиваемая известным способом удельная производительность узла синтеза ограничена и по своему уровню существенно ниже установленных лабораторными исследованиями максимальных значений П (не превышает по узлу синтеза 1100 кг/м³ч).

На величину П большое влияние оказывают температура (t) и давление (P). В известном способе возможности интенсификации процесса путем увеличения P сверх обычно, принятого около 200 кгс/см² лимитируются, во-первых, резким возраста-

нием (при повышении давления) сложности изготовления и стоимости имеющего наибольший объем и наиболее металлоемкого реактора для второй стадии процесса синтеза. Во-вторых, ограниченный уровень P не позволяет интенсифицировать путем повышения t сверх $200-210^\circ\text{C}$ процесс в первой зоне синтеза, от которой в основном зависит удельная производительность узла.

Цель изобретения - повышение производительности процесса.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу получения мочевины из аммиака и двуокиси углерода в двух соединенных последовательно зонах при повышенных температуре и давлении и средней линейной скорости движения реакционной смеси $0,02-0,3$ м/с в первой зоне и температуре $180-200^\circ\text{C}$ и давлении $180-210$ атм во второй зоне с последующей рециркуляцией непрореагировавших веществ, процесс в первой зоне осуществляют при давлении $210-460$ атм, поддерживая температуру в начале первой зоны $160-170^\circ\text{C}$, а на выходе из этой зоны $190-230^\circ\text{C}$.

Если вести процесс при давлении, устанавливаемом самопроизвольно, без каких-либо внешних воздействий в статических условиях с перемешиванием реакционной смеси, т.е. сопряженным с температурой (t) процесса, то карбамат аммония из газообразных NH_3 и CO_2 образуется столь интенсивно, что скорость увеличения (X) определяется в основном реакцией дегидратации карбамата аммония.

Образующиеся $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и H_2O вследствие высокого сродства к аммиаку существенно снижают летучесть NH_3 , что способствует его конденсации. К тому же, собственная летучесть $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и H_2O по сравнению с летучестью $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ пренебрежимо мала. Поэтому с ростом X и при $t=\text{const}$ величина P резко падает.

Согласно изобретению в первой зоне синтеза предусматривается поддержание давления на уровне сопряженного с температурой давления (или несколько выше) при повышении температуры между началом процесса и выходом реакционной смеси из зоны от 160 до 230°C . Низкая температура в начале зоны позволяет с высокой

интенсивностью осуществлять конденсацию газообразного сырья с образованием $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ при сравнительно низком давлении, так как низкой t соответствует низкое сопряженное P . Далее с плавным ростом температуры за счет подогрева реакционной смеси повышается глубина превращения $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ в мочевины (X). Одновременно увеличивающиеся t и X оказывают противоположное воздействие на сопряженное P , вследствие чего сопряженное давление с увеличением температуры изменяется мало. Наконец, максимально высокая температура (до 230°C) в конце зоны обеспечивает достижение высоких значений X (40–60%) в минимально короткий срок и не вызывает резкого роста сопряженного давления. Предлагаемый температурный режим процесса в первой зоне при поддержании сопряженного с температурой давления в этой зоне обеспечивают большое повышение интенсивности процесса при снижении требуемого в первой зоне давления. За счет снижения P упрощается производство, снижаются энергетические и капитальные затраты.

Температуру в начале первой зоны целесообразно поддерживать $160 - 170^\circ\text{C}$, так как для интенсивной конденсации газообразного сырья при этой температуре требуется сравнительно низкое сопряженное давление. Более высокая температура нецелесообразна из-за существенного возрастания сопряженного P . Более низкая температура неприемлема, так как становится недопустимо малой скорость реакции дегидратации карбамата аммония.

Нижнее значение интервала температуры реакционной смеси на выходе из первой зоны (190°C) соответствует минимальному значению t , при котором после осуществления процесса образования карбамата аммония на начальном участке первой зоны при $160-170^\circ\text{C}$ и подогрева реакционной смеси наблюдается высокая интенсивность синтеза мочевины (за 1 мин степень превращения CO_2 достигает 40% и выше). Верхнее значение (230°C) установлено с учетом того, что вблизи критической температуры ($235-245^\circ\text{C}$) равновесное значение X .

резко уменьшается (в критической точке равновесное значение $X=0$), т.е. резко снижается движущая сила процесса.

Согласно изобретению, температуру в начале первой зоны синтеза на уровне $160-170^\circ\text{C}$ можно поддерживать автотермически путем подбора соответствующих значений t исходных реагентов перед подачей в первый аппарат синтеза. Однако изобретение можно использовать и в случае, если теплосодержание исходных реагентов выше, чем требуется для поддержания заданной температуры в начале первой зоны синтеза. При таких условиях температуру $160-170^\circ\text{C}$ поддерживают путем снятия избыточного тепла с помощью хладагента (например паровым конденсатом с продуцированием пара давлением около $2-3 \text{ кгс/см}^2$).

Давление в первой зоне при выбранном температурном режиме устанавливают в соответствии с данными об упругости насыщенного пара карбамата аммония и изменении давления при синтезе мочевины в зависимости от глубины протекания процесса. Давление во второй зоне синтеза поддерживают на обычном уровне, например $190 - 230 \text{ кгс/см}^2$, т.е. оно может совпадать с давлением первой зоны либо будет ниже последнего.

На чертеже изображена принципиальная схема получения мочевины.

Пример 1. В первую зону синтеза 1, реакционный объем которой $1,95 \text{ м}^3$, подают, кг/ч: аммиак (поток 2) 40200; двуокись углерода (поток 3) 22900; рециркулируемый раствор углеаммонийных солей (поток 4) 29600, в том числе NH_3 11800; CO_2 10800; мочевины 4300; вода 2700. Процесс ведут при давлении 460 кгс/см^2 . Температура реакционной смеси в начале первой зоны синтеза 170°C , на выходе из зоны за счет дополнительного подогрева 230°C , средняя линейная скорость движения $0,17 \text{ м/с}$, время пребывания 1 мин. При этих условиях в первой зоне степень превращения CO_2 60,5%; удельная производительность $14100 \text{ кг/м}^3\cdot\text{ч}$.

Поток 5, выводимый из первой реакционной зоны 1 во вторую зону 6, содержит, кг/ч: NH_3 36300; CO_2 13300; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 32000; H_2O 11100 (всего 92700). Параметры процесса

во второй зоне следующие: давление 200 кгс/см², температура 190°C, средняя линейная скорость движения реакционной смеси 0,02 м/с, время пребывания 8,3 мин. Объем реактора второй ступени 16,3 м³. Из узла синтеза выводят плав (поток 7), содержащий, кг/ч: NH₃ 34300; CO₂ 10800; CO(NH₂)₂ 35500; H₂O 12100. Степень конверсии CO₂ 68%; удельная производительность реакционного объема второй зоны 210 кг/м³ч, а узла синтеза в целом - 1710 кг/м³ч.

Пример 2. В первую зону синтеза 1, реакционный объект которой 1,95 м³, кг/ч: подают аммиак (поток 2) 40200; двуокись углерода (поток 3) 22900; рециркулируемый раствор углеаммонийных солей (поток 4) 29600, в том числе NH₃ 11800; CO₂ 10800; мочевины 4300; вода 2700. Процесс ведут при давлении 320 кгс/см². Температура реакционной смеси в начале первой зоны синтеза 165°C, на выходе из зоны за счет дополнительного подогрева 220°C, средняя линейная скорость движения реакционной смеси 0,17 м/с, время пребывания 1 мин. При этих условиях степень превращения CO₂ 58,5%; удельная производительность 13700 кг/м³ч.

Поток 5, выводимый из первой реакционной зоны 1 во вторую 6, содержит, кг/ч: NH₃ 36800; CO₂ 14000; CO(NH₂)₂ 31100; H₂O 10800 (всего 92700). Параметры процесса во второй зоне следующие: давление 200 кгс/см², температура 190°C, средняя линейная скорость движения реакционной смеси 0,018 м/с, время пребывания 9 мин. Объем реактора второй ступени 17,7 м³. Из узла синтеза выводят плав (поток 7), который содержит, кг/ч: NH₃ 34300; CO₂ 10800; CO(NH₂)₂ 35500; H₂O 12100. Степень превращения CO₂ 68%, удельная производительность реакционного объема второй зоны 250 кг/м³ч, а узла синтеза в целом - 1590 кг/м³ч.

Пример 3. В первую зону синтеза 1, реакционный объем которой 1,95 м³, подают, кг/ч: аммиак (поток 2) 40200; двуокись углерода (поток 3) 22900; рециркулируемый раствор углеаммонийных солей (поток 4) 29600, в том числе NH₃ 11800; CO₂ 10800; мочевины 4300; вода 2700. Процесс ведут при давлении 210 кгс/см². Температура реакционной смеси в начале первой зоны синтеза 160°C, на выходе из зоны за счет дополнительного подогрева 195°C, средняя линейная скорость движения реакционной смеси 0,17 м/с, время пребывания 1 мин. При этих условиях степень превращения CO₂ 45,5%; удельная производительность 10600 кг/м³ч.

Поток 5, выводимый из первой реакционной зоны 1 во вторую 6, содержит, кг/ч: NH₃ 39900; CO₂ 18000; CO(NH₂)₂ 25600; H₂O 9200 (всего 92700). Параметры процесса во второй зоне следующие: давление 210 кгс/см², температура 190°C, средняя линейная скорость движения реакционной смеси 0,017 м/с, время пребывания 13,8 мин. Объем реактора второй ступени 25,9 м³. Из узла синтеза выводят плав (поток 7), в котором NH₃ 34300; CO₂ 10800; CO(NH₂)₂ 35500; H₂O 12100. Степень превращения CO₂ 68%, удельная производительность реакционного объема второй зоны 380 кг/м³ч, а узла синтеза в целом - 1120 кг/м³ч.

Пример 4. Аналогично примеру 3, однако скорость движения среды составляет 0,02 м/с (при этом диаметр аппарата в 2,9 раза больше).

Пример 5. Аналогично примеру 1, однако скорость движения среды составляет ~0,3 м/с (при этом диаметр аппарата в 1,3 раза меньше).

Предлагаемый способ позволяет обеспечить высокую эффективность процесса в первой зоне и узле синтеза в целом. По сравнению с известным способом величина П увеличена почти в 2 раза.