

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 95580

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 28.03.75 (P. 179186)

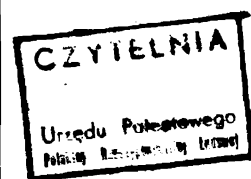
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 10.04.76

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1978

MKP C07c 127/04

Int. Cl.² C07C 126/02



Twórcy wynalazku: Janusz Starzycki, Jadwiga Starzycka, Janusz Sobczak

Uprawniony z patentu : Instytut Nawozów Sztucznych,
Puławy (Polska)

Sposób wytwarzania mocznika

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania mocznika z amoniaku i dwutlenku węgla z pełną recyrkulacją nieprzereagowanych surowców oddzielonych od roztworu mocznika i zawracanych do syntezy mocznika, w postaci stężonego roztworu karbaminianu amonu zawierającego możliwie małą ilość wody.

Syntezę mocznika prowadzi się pod ciśnieniem, zwykle 100–300 kg/cm², w podwyższonej temperaturze, korzystnie 150–300°C. Chcąc uzyskać pełne oddzielenie nieprzereagowanych substratów z roztworu mocznika należałoby mieszaninę poreakcyjną rozprężyć do ciśnienia najlepiej atmosferycznego, wydzielone gazy zaabsorbować w wodzie i po sprężeniu skierować do reaktora syntezy. Taki sposób postępowania nie jest w praktyce stosowany ze względów ekonomicznych.

Znany jest sposób wytwarzania mocznika, w którym oddzielanie nieprzereagowanych substratów z roztworu mocznika następuje w kilku stopniach rozkładu pracujących pod coraz niższymi ciśnieniami. Gazy oddzielające się w każdym z tych stopni przeprowadza się w roztwór, który spręża się i następnie stosuje jako absorbent dla gazów pochodzących z kolejnego wyższego stopnia ciśnienia. Otrzymany w ten sposób roztwór karbaminianu amonu jest kierowany do reaktora syntezy mocznika, natomiast roztwór mocznika uwolniony od nieprzereagowanego NH₃ i CO₂ jest kierowany do dalszej przeróbki w celu wydzielenia produktu. Ten sposób pozwala ograniczyć ilość wody doprowadzanej do reaktora syntezy.

Dalsze obniżenie ilości wody zawracanej do reaktora z roztworem karbaminianu amonu uzyskuje się w znany sposób przez wprowadzenie w niektórych lub wszystkich stopniach rozkładu wstępnych rozdzielaczy, w których oddziela się fazę gazową powstałą przy rozprężaniu mieszaniny poreakcyjnej od fazy ciekłej, a następnie już samą tylko fazę ciekłą poddaje się ogrzewaniu. Wydzielone w czasie ogrzewania gazy oddziela się od roztworu, łączy się je z fazą gazową z wstępnego rozdzielania i wspólnie przeprowadza do roztworu.

Zarówno ten, jak i inny znany sposób stosujący po poszczególnych stopniach rozkładu kolumny rektyfikacyjne pozwalają na zmniejszenie tylko w niewielkim zakresie ilości wody zawracanej do reaktora. Wynika to z przebiegu procesu w sekcjach rozkładu i absorpcji. Rozkład (operacje rozprężania i destylacji) prowadzi się, w zależności od technologii, pod różnymi ciśnieniami. Umownie przyjęto nazywać rozkład pod

ciśnieniem powyżej 10 kg/cm^2 – rozkładem wysokociśnieniowym, a pod ciśnieniem poniżej 10 kg/cm^2 – rozkładem niskociśnieniowym (podobnie dla absorpcji). Do wysokociśnieniowych stopni absorpcji dochodzi z niskociśnieniowych stopni absorpcji roztwór karbaminianu amonu z taką zawartością wody, że zaabsorbują się w nim cały karbaminian amonu i część amoniaku oddzielonego w wysokociśnieniowych stopniach rozkładu. Pozostała część amoniaku jest odprowadzana w postaci gazowej do sekcji skraplania amoniaku, a więc woda dochodząca w gazach jest dla absorpcji zbyt duża. Obniżenie więc ilości wody w fazie gazowej z wysokociśnieniowych stopni rozkładu bezpośrednio obniża ilość wody wprowadzanej z roztworem do syntezy mocznika. Przy niskociśnieniowych stopniach absorpcji wygląda to inaczej. W absorpcji niskociśnieniowej musi się zaabsorbować cały amoniak i dwutlenek węgla. Ilość wody potrzebnej do absorpcji jest większa niż zawartość pary wodnej w gazach z sekcji rozkładu. Jeżeli zastosuje się rozwiązania ograniczające ilość wody w gazach, można uzyskać pewne korzyści energetyczne, ale nie ograniczy się strumienia wody do syntezy, gdyż dla pełnej absorpcji NH_3 i CO_2 trzeba doprowadzić strumień wody dodatkowej. Im lepiej chce się oddzielić nieprzereagowane surowce tym niższe ciśnienie należy utrzymywać w sekcji rozkładu, tym więcej jednak wody potrzeba do absorpcji, co stoi w sprzeczności z minimalizacją ilości wody zawracanej do syntezy mocznika.

Istota wynalazku polega na zastosowaniu dodatkowego stopnia rozprężania stopu posyntezyowego mocznika. Stopień ten umieszcza się pomiędzy ostatnim wysokociśnieniowym a niskociśnieniowym stopniem destylacji. Wydzielone przy rozprężaniu gazy o wysokiej zawartości amoniaku oddziela się od cieczy. Gazów tych nie łączy się z gazami uzyskiwanymi z sekcji destylacji niskociśnieniowej, jak w procesach znanych, lecz odrębnie przeprowadza je do roztworu pod ciśnieniem, przy którym zostały one oddzielone od stopu posyntezyowego, przez absorpcję w roztworze pochodzącym z sekcji absorpcji niskociśnieniowej.

Oznacza to, że jeżeli np. oddzielanie nieprzereagowanych substratów ze stopu posyntezyowego mocznika następuje w dwóch stopniach: wysokociśnieniowym pod ciśnieniem przykładowo 18 kg/cm^2 i niskociśnieniowym pod ciśnieniem np. 3 kg/cm^2 , przy czym w każdym z nich najpierw stop rozpręża się, gazy oddziela przez separację, roztwór destyluje i całość gazów absorbuje, to pomiędzy tymi stopniami destylacji stosuje się dodatkowe rozprężanie stopu posyntezyowego do ciśnienia pośredniego, np. 6 kg/cm^2 i oddzielone gazy przeprowadza pod tym ciśnieniem w roztwór, który następnie stosuje się jako absorbent gazów pod wyższym ciśnieniem (18 kg/cm^2) i w znany sposób zawraca do reaktora syntezy mocznika.

Natomiast roztwór mocznika z sekcji destylacji, pracującej pod ciśnieniem 3 kg/cm^2 poddaje się ponownemu rozprężaniu w celu wydzielania reszty nieprzereagowanych NH_3 i CO_2 , które już pod niskim ciśnieniem, korzystnie pod atmosferycznym oddziela się w znany sposób i zawraca do procesu.

W trakcie rozprężania mieszaniny poreakcyjnej i/lub separacji gazów doprowadza się ciepło. Uzyskany roztwór mocznika wolny od nieprzereagowanych substratów kieruje się do dalszej przeróbki w celu wydzielania produktu.

Sposób wytwarzania mocznika według wynalazku bliżej objaśniono poniżej w oparciu o rysunek.

Syntezę mocznika przeprowadza się w reaktorze 1, do którego doprowadza się przewodem 2 CO_2 sprężony w sprężarce 3 do ciśnienia reakcji. Do reaktora doprowadza się również świeży NH_3 , który po połączeniu z NH_3 odzyskanym w procesie doprowadzonym przewodem 35, sprężony jest w pompie 4 do ciśnienia reakcji i podgrzany w podgrzewaczu 5. Przewodem 6 doprowadza się roztwór cyrkulacyjny uzyskany w absorberze 31 i sprężony pompą 7 do ciśnienia reakcji. Reakcja syntezy mocznika przebiega przykładowo w temperaturze 190°C przy ciśnieniu 250 kg/cm^2 . Mieszanina poreakcyjna po rozprężeniu wprowadzana jest przewodem 8 do sekcji rozkładu wysokociśnieniowego 9 pracującego przykładowo przy ciśnieniu 18 kg/cm^2 i temperaturze 155°C . Odpędzone w wyniku ekspansji i podgrzania gazy zawierające CO_2 i NH_3 z niewielką ilością pary wodnej kieruje się przewodem 10 do absorpcji wysokociśnieniowej pracującej pod ciśnieniem około 18 kg/cm^2 . Roztwór z aparatu 9 rozprężany jest do ciśnienia pośredniego, przykładowo 6 kg/cm^2 i wprowadzany przewodem 11 do separatora 12. Roztwór oddzielony w separatorze 12 po rozprężeniu do ciśnienia przykładowo 3 kg/cm^2 wprowadzany jest przewodem 13 do sekcji rozkładu niskociśnieniowego, pracującej pod ciśnieniem 3 kg/cm^2 (poz. 15).

Gazy wydzielone wskutek rozprężania w separatorze 12 wprowadzane są do absorbera 28, pracującego przykładowo pod ciśnieniem $5,8 \text{ kg/cm}^2$. W sekcji rozkładu niskociśnieniowego 15 wskutek podgrzania przykładowo do temperatury 130°C następuje dalsze odpędzenie nieprzereagowanych CO_2 i NH_3 oraz pewnej ilości pary wodnej. Gazy te wprowadza się przewodem 16 do kolumny absorpcyjnej 25, pracującej pod ciśnieniem przykładowo $2,8 \text{ kg/cm}^2$ a roztwór mocznika zawierający małe ilości NH_3 i CO_2 przesyłany jest przewodem 17 do ostatniego stopnia rozkładu 18, z którego gazy zawracane są do recyrkulacji. W aparacie 18, pracującym przykładowo przy ciśnieniu $1,3 \text{ kg/cm}^2$ i temperaturze przykładowo 130°C odpędzane są resztki

nieprzereagowanych CO_2 i NH_3 . Roztwór mocznika kierowany jest przewodem 19 do dalszej przeróbki w celu wydzielenia produktu w znany sposób, natomiast gazy z aparatu 18 kierowane są przewodem 20 do absorbera 21, gdzie przy ciśnieniu przykładowo $1,1 \text{ kg/cm}^2$ absorbowane są w wodzie procesowej i ewentualnie ługach macierzystych wprowadzanych przewodem 22. Ciepło absorpcji odbierane jest wodą chłodzącą. Uzyskany roztwór po sprężeniu w pompie 23 kierowany jest przewodem 24 do kolumny absorpcyjnej 25, gdzie następuje całkowita absorpcja gazów z aparatu 15. Roztwór po absorberze 25 sprężany jest pompą 26 i wprowadzany przewodem 27 do absorbera 28 gdzie absorbują się w nim gazy z separatora 12. Roztwór karbaminianu po absorberze 28 sprężany jest pompą 29 i przewodem 30 podawany na górę wysokociśnieniowej kolumny absorpcyjnej 31. W kolumnie absorpcyjnej 31 absorbuje się całkowita ilość CO_2 i H_2O zawarta w gazach doprowadzonych przewodem 10. Gazowy NH_3 po dokładnym wymyciu z niego CO_2 przez przemycie ciekłym NH_3 wprowadzanym przewodem 32, przesyłany jest przewodem 33 do skraplaczy NH_3 34 i po skropleniu kierowany jest do syntezy. Uzyskany w absorberze 31 stężony roztwór karbaminianu amonu kierowany jest poprzez pompę 7 do reaktora 1.

Zastosowanie wynalazku pozwala w sposób prosty utrzymać optymalne parametry zarówno w sekcji rozkładu, jak i w sekcji absorpcji. Uzyskuje się dzięki temu dobre oddzielenie nieprzereagowanych surowców i możliwość pełnej absorpcji tych surowców w mniejszej, niż w innych znanych sposobach, ilości wody. Niesie to za sobą określone korzyści takie jak podwyższenie stopnia przereagowania CO_2 w mocznik w reaktorze syntezy oraz obniżenie wskaźników energetycznych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania mocznika z amoniaku i dwutlenku węgla pod ciśnieniem $100\text{--}300 \text{ kg/cm}^2$ i w temperaturze $150\text{--}300^\circ\text{C}$ z pełną recyrkulacją nieprzereagowanych surowców oddzielanych od roztworu mocznika poprzez rozprężanie i destylację stopu posyntezowego początkowo w sekcji destylacji wysokociśnieniowej, pracującej pod ciśnieniem wyższym niż 10 kg/cm^2 , zazwyczaj $10\text{--}140 \text{ kg/cm}^2$, a następnie w sekcji destylacji niskociśnieniowej, pracującej pod ciśnieniem niższym niż 10 kg/cm^2 zazwyczaj $2\text{--}5 \text{ kg/cm}^2$, z n a m i e n n y t y m, że pomiędzy wysokociśnieniowym i niskociśnieniowym stopniem destylacji mieszaninę poreakcyjną rozpręża się do ciśnienia pośredniego, oddziela gaz i absorbuje go pod ciśnieniem, przy którym został oddzielony od stopu posyntezowego, w roztworze pochodzącym z sekcji absorpcji niskociśnieniowej, natomiast roztwór poddaje dalszej ekspansji i destylacji w znany sposób.

2. Sposób według zastr. 1, z n a m i e n n y t y m, że w trakcie rozprężania mieszaniny poreakcyjnej do ciśnienia pośredniego i/lub separacji gazów doprowadza się ciepło.

