

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12o,17/03

Zgłoszono: 21.IV.1967 (P 120 156)

Pierwszeństwo: 22.IV.1966 Holandia

MKP C07c 127/04

Opublikowano: 31.XII.1973

UKD

Współtwórcy wynalazku: Petrus Johannes, Cornelis Kaasenbrood, Petrus Johannes Marie Van Nassau

Właściciel patentu: Stamicarbon N. V., Heerlen (Holandia)

Ciągły sposób wytwarzania mocznika

1

Przedmiotem wynalazku jest ciągły sposób wytwarzania mocznika z amoniaku i dwutlenku węgla. Znane jest dobrze wytwarzanie mocznika z amoniaku i dwutlenku węgla pod ciśnieniem około 200 atm i w temperaturze około 170—190°C, przy czym początkowo tworzy się karbaminian amonu, który następnie w 50% stopniowo rozkłada się na mocznik i wodę.

W znanym procesie syntezy mocznika mieszaninę po reakcyjną zawierającą mocznik, karbaminian amonu, wolny NH_3 i wodę rozpręża się do stosunkowo niskiego ciśnienia i ogrzewa w celu rozłożenia pozostałego karbaminianu amonu na amoniak i dwutlenek węgla, po czym gazy te oddziela się od roztworu mocznika, rozpuszcza w wodzie w celu wytworzenia amoniakalnego roztworu karbaminianu amonu, który następnie zwraca się do wysokociśnieniowej strefy syntezy mocznika.

W opisie patentowym nr 47118 opisano proces, w którym, w przeciwieństwie do znanego, wyżej opisanego sposobu, karbaminian amonu obecny w mieszaninie po reakcyjnej rozkłada się przy wysokim ciśnieniu, korzystnie przy ciśnieniu syntezy mocznika, w procesie odpędzania za pomocą dwutlenku węgla, w kolumnie odpędowej, w temperaturze, w której większość karbaminianu amonu rozkłada się na NH_3 i CO_2 . Gazy te łącznie z gazem odpędzającym tworzą mieszaninę gazową, którą po uzupełnieniu świeżym amoniakiem doprowadza się do strefy syntezy mocznika lub strefy syntezy karbaminianu amonu. Ten znany sposób postępowania prowadzi się w urządzeniu, którego sche-

2

mat przedstawiono na fig. 1. Reaktor A, w którym wytwarza się karbaminian amonu składa się z układu przewodów rurowych 1, wbudowanych w naczynie ciśnieniowe 12 i jest bezpośrednio połączony z autoklawem do wytwarzania mocznika B, przewodem 13. Reaktor A może być również umieszczony w autoklawie B. W skład urządzenia wchodzi również kolumna odpędowa 6 i skrubler 14.

W opisanym urządzeniu proces prowadzi się następująco. Do przewodów rurowych 1 reaktora A wprowadza się przewodem 2 pod ciśnieniem stosowanym w syntezie przeważnie ciekły amoniak i dwutlenek węgla przewodami 3 i 8, poprzez kolumnę odpędową 6 i przez przewód 9.

W przewodach rurowych reaktora następuje kondensacja doprowadzanego amoniaku i dwutlenku węgla z utworzeniem roztopionego karbaminianu amonu. Wywiązujące się przy tym ciepło reakcji zostaje odprowadzone w postaci pary, przez wodę zawartą w płaszczu chłodzącym otaczającym naczynie ciśnieniowe 12. Reakcja amoniaku z dwutlenkiem węgla na karbaminian amonu przebiega szybko i całkowicie do końca.

Utworzony roztopiony karbaminian, zawierający znaczne ilości mocznika powstałego w wyniku przemiany karbaminianu amonu na mocznik i wodę przepływa przewodem 13 do autoklawu B, w którym przebiega dalsza reakcja karbaminianu amonu na mocznik i wodę. Jak wiadomo, reakcja ta jest reakcją przebiegającą w stanie równowagi, w wyniku której karbaminian amonu — w zależności od temperatury i ciśnienia, jak

i od istniejącego w mieszaninie reakcyjnej stosunku molowego amoniaku do dwutlenku węgla, ulega przemianie w 45–60% na mocznik i wodę. Roztwór mocznika, odprowadzany z autoklawu B przewodem 5, zawiera jeszcze duże ilości rozpuszczonego amoniaku i dwutlenku węgla, przypuszczalnie w postaci karbaminianu amonu.

W celu usunięcia tego amoniaku i dwutlenku węgla, wprowadza się roztwór mocznika pod ciśnieniem syntezy, od góry do kolumny odpędowej 6, w której roztwór spływa równomiernie cienką warstwą na wewnętrznych ściankach rur, w przeciwnym kierunku do strumienia dwutlenku węgla, w sposób ciągły doprowadzanego od dołu, przewodami 3 i 8. Przewody rurowe w kolumnie 6 ogrzewane są pomocą otaczającej je pary. Dzięki dopływowi ciepła i dzięki rektyfikacyjnemu działaniu wprowadzonego gazowego dwutlenku węgla, duża ilość amoniaku i dwutlenku węgla znajdującego się w roztworze, na przykład 90%, zostaje odpędzona w postaci fazy gazowej.

Wychodzące gazy zwraca się do reaktora A przewodem 9, podczas, gdy roztwór mocznika odprowadza się z dołu kolumny 6 przewodem 7. Rozprężając roztwór mocznika do bardzo niskiego ciśnienia usuwa się pozostałe resztki mieszaniny gazowej amoniaku i dwutlenku węgla. Gazy te zaabsorbowane w wodzie, tworzą roztwór karbaminianu amonu, który jako ciecz zraszającą wprowadza się do góry do skrubera 14. Zastosowany jako substancja wyjściowa dwutlenek węgla jest zwykle zanieczyszczony gazami obojętnymi, które należy usunąć. Gazy te wprowadza się przewodem 4 od dołu do skrubera 14, w którym w celu odzyskania NH_3 i CO_2 porwanych z gazami obojętnymi zrasza się je cieczą absorbującą amoniak i dwutlenek węgla. Powstały roztwór zaabsorbowanego CO_2 i NH_3 w cieczy zraszającej wprowadza się od dołu przewodem 15 do autoklawu B.

Jakkolwiek kondensacja amoniaku i dwutlenku węgla na karbaminian amonu, przemiana karbaminianu amonu na mocznik i wodę może przebiegać pod wyższym ciśnieniem, aniżeli to ma miejsce podczas procesu odpędzania w kolumnie 6, to jednak ze względów konstrukcyjnych zaleca się stosowanie jednakowego ciśnienia dla wszystkich etapów procesu obróbki. Unika się wówczas konieczności zastosowania pompy do sprężania strumienia gazowego, odprowadzanego w czasie obróbki odpędzania, do ciśnienia syntezy.

W przypadku prowadzenia procesu według takiego sposobu wyłania się problem związany z zachowaniem odpowiednich warunków temperatury i ciśnienia. Z jednej strony ciśnienie, a tym samym i temperatura w kolumnie odpędowej nie może być zbyt wysoka, gdyż w wyższych temperaturach następuje rozkład mocznika na biuret i amoniak, w związku z czym roztwór mocznika spuszczonego przewodem 7 zawiera niedopuszczalną ilość biuretu.

Z drugiej natomiast strony, ciśnienie i temperatura w autoklawie do wytwarzania mocznika muszą być odpowiednio wysokie, by proces wytwarzania mocznika z karbaminianu przebiegał dostatecznie szybko. W przeciwnym przypadku należałoby zastosować reaktor o wyjątkowo dużej pojemności. Z tego względu ważnym jest, by przy danym ciśnieniu, temperatura roztopionego karbaminianu była zbliżona do temperatury optymalnej co zapewnia, że szybkość rozkładu karbaminianu amonu na

mocznik i wodę będzie również w przybliżeniu optymalna.

Proces tworzenia się karbaminianu z amoniaku i dwutlenku węgla, przy danym ciśnieniu, powinien również być prowadzony w możliwie wysokiej temperaturze tak, by kosztem odprowadzania ciepła reakcji można było wytworzyć parę o odpowiedniej temperaturze.

Stwierdzono, że wymagane warunki temperaturowe przy wytwarzaniu karbaminianu amonu i mocznika osiąga się wówczas, gdy w fazie ciekłej w strefie syntezy mocznika i karbaminianu stosunek molowy rozpuszczonego amoniaku do rozpuszczonego dwutlenku węgla zawarty jest w granicach 2 : 1 — 6 : 1, przy czym stosunek molowy NH_3 : CO_2 obecnych w fazie ciekłej w strefie syntezy karbaminianu w postaci wolnej i związanej w innej postaci niż mocznik lub biuret wynosi 2 : 1 — 3 : 1 i 3 : 1 — 6 : 1 w strefie syntezy mocznika. Stosunek molowy odnosi się do całkowitej ilości rozpuszczonego amoniaku i dwutlenku węgla, obecnej w roztworze zarówno w postaci wolnej, jak i związanej w postaci innej niż jako mocznik lub biuret. Im wyższa jest temperatura i im więcej jest rozpuszczalnika (mocznik + woda) w fazie ciekłej tym wyższy może być stosunek molowy amoniaku do dwutlenku węgla.

W przypadku prowadzenia procesu wytwarzania mocznika pod ciśnieniem roboczym wynoszącym 110–150 atm, dysponując ilością rozpuszczalnika (mocznik + woda) równą 59% w stosunku do ogólnej ilości fazy ciekłej, w optymalnej temperaturze 185°C w reaktorze do syntezy mocznika, wymagane jest zachowanie stosunku molowego rozpuszczonego amoniaku do dwutlenku węgla wynoszącego 4,8 : 1. Natomiast przy wytwarzaniu karbaminianu z amoniaku i dwutlenku węgla pod ciśnieniem około 125 atm, w nieobecności wody i/lub mocznika, przy zachowaniu optymalnej temperatury równej 162°C, wymagane jest zachowanie wymienionego stosunku molowego w granicach 2,35 : 1.

W praktyce, w czasie przebiegu procesu wytwarzania mocznika należy przeprowadzać próby kontrolne stosunków molowych NH_3 i CO_2 w fazach ciekłych, biorąc udział w reakcji i odpowiednio regulować dopływ amoniaku i dwutlenku węgla, dla utrzymania stałości wymaganego stosunku molowego.

Analiza ciekłych faz jest uciążliwa, a jak stwierdzono, że małe odchylenie od wymaganego stosunku amoniaku do dwutlenku węgla prowadzi do dużych odchyleń temperatury. Dlatego też regulowanie warunków temperaturowych jest konieczne przy czym ze względu na łatwość kontroli nad przebiegiem procesu jest bardziej przydatna analiza faz gazowych, stykających się z fazami ciekłymi.

Analizę faz gazowych można przeprowadzić w przeciągu kilku minut przy pomocy chromatografu gazowego. Okazało się ponadto, że wyniki analizy fazy gazowej pozwalają na znacznie lepsze regulowanie przebiegu procesu, aniżeli analiza fazy ciekłej. Bowiem minimalne odchylenie od wymaganego stosunku amoniaku do dwutlenku węgla w fazie ciekłej odpowiada daleko większemu odchyleniu w składzie fazy gazowej.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że występujące podczas przebiegu procesu różnice stosunków molowych amoniaku do dwutlenku węgla w odpowiednich fazach ciekłych nie oddziałują na stosunek molowy NH_3 i CO_2 w fazie gazowej, będącej w zetknięciu z tymi fazami

ciekłymi. W przypadku, gdy stosunek molowy amoniaku do dwutlenku węgla w fazie gazowej utrzymuje się w granicach 1:1—6:1, wówczas wymagany stosunek molowy w fazie ciekłej ustala się automatycznie.

Jeżeli w fazie gazowej, opuszczającej reaktor do syntezy mocznika stosunek molowy amoniaku do dwutlenku węgla wynosi 1:1—6:1, wówczas wymieniony stosunek molowy NH_3 i CO_2 występujących w roztworze mocznika będącego w zetknięciu z tymi gazami będzie odpowiadał 3:1—6:1. Przy stosunku molowym amoniaku do dwutlenku węgla w gazach wylotowych z reaktora syntezy karbaminianu amonowego, odpowiadającym 1:1—6:1, wymieniony stosunek molowy NH_3 i CO_2 w roztopionym karbaminianie będzie wynosił 2:1—3:1.

Dla uzyskania optymalnych warunków temperatury jest niezbędne, by stosunek amoniaku do dwutlenku węgla, występujących w fazie gazowej utrzymać w wąskich granicach, a mianowicie w zakresie 1,5:1—3,5:1.

Sposobem według wynalazku mocznik wytwarza się w urządzeniu przedstawionym schematycznie na fig. 2. Urządzenie to jest podobne do urządzenia przedstawionego na fig. 1. Różnica polega tylko na sposobie usuwania gazów obojętnych, które w tym przypadku przepuszcza się przez skrubler, podłączony do reaktora, w którym tworzy się karbaminian, a ponadto roztwór mocznika odprowadzany z dolnej części kolumny odpędowej uwalnia się od rozpuszczonego w nim amoniaku i dwutlenku węgla, które następnie regulują tworząc roztwór karbaminianu, który zawraca się do obiegu. Roztwór mocznika, wytworzony w autoklawie B przepływa przewodem 5 do kolumny odpędowej 6, w której pod zwiększonym ciśnieniem następuje odpędzanie NH_3 i CO_2 za pomocą strumienia dwutlenku węgla, doprowadzonego przewodem 3 do dolnej części kolumny 6.

Mieszaninę gazową, składającą się głównie z amoniaku i dwutlenku węgla przeprowadza się z kolumny odpędowej do autoklawu B, od dołu przewodem 9. Równocześnie do autoklawu B doprowadza się przewodem 2 amoniak, głównie w postaci ciekłej. Wprowadzone do autoklawu gazy przenikają w postaci pęcherzyków przez fazę ciekłą w kierunku ku górze, przy czym częściowo rozpuszczają się, a nie rozpuszczone gazy odprowadza się przewodem 4a do przewodów rurowych 1 reaktora A, w którym wytwarza się karbaminian.

Reaktor A składa się również z naczynia ciśnieniowego 12, w którym znajduje się układ przewodów rurowych, otoczony wodą. W wyniku silnie egzotermicznej reakcji tworzenia się karbaminianu amonowego, woda zamienia się w parę. Utworzony roztopiony karbaminian amonu przeprowadza się przewodem 13 do autoklawu B, w którym karbaminian amonu rozkłada się z wytworzeniem mocznika i wody. Dla zachowania wymaganego przepływu w autoklawie i dla uniknięcia zakłóceń, wywołanych doprowadzeniem gazów, autoklaw jest przedzielony za pomocą półek sitowych 23 na szereg przedziałów, ułożonych kolejno w pionie.

Gazy, które w reaktorze A nie uległy kondensacji do karbaminianu amonu, składające się z mieszaniny gazów obojętnych, amoniaku i dwutlenku węgla przeprowadza się przewodem 4b do skrubera 14. Utworzony w nim roztwór zawraca się do dolnej części autoklawu przewodami 15 i 13. Gazy odlotowe odprowadza się z górnej części skrubera 14. Roztwór mocznika, wycho-

dzący z dolnej części kolumny 6 przewodem 7 rozpręża się do ciśnienia 4 atm i ogrzewa w podgrzewaczu 17 przeponowo parą, co powoduje usunięcie pozostałego rozpuszczonego amoniaku i dwutlenku węgla. Bezpośrednio potem przeprowadza się w separatorze 18 rozdział cieczy od gazu.

Wytworzony roztwór mocznika spuszcza się przewodem 24 do dalszego przerobu na mocznik krystaliczny, a gazy odprowadza się do kondensatora 19 w którym następuje kondensacja z doprowadzoną przewodem 20 wodą i/lub amoniakiem na roztwór karbaminianowy. Ciepło kondensacji odprowadza się za pomocą chłodnicy spiralnej, umieszczonej w kondensatorze. Wytworzony w kondensatorze roztwór przeprowadza się jako ciecz zraszającą przewodem 21, oraz pompą 22 i przewodem 16 do górnej części skrubera 14.

W celu umożliwienia kontroli i regulowania prowadzenia procesu umieszczono dwa odprowadzenia do pobierania próbek. Mianowicie, odprowadzenie P w przewodzie 4a dla kontroli fazy gazowej, wychodzącej z kolumny B oraz odprowadzenie Q, umieszczone w przewodzie 4b, dla kontroli fazy gazowej, wychodzącej z reaktora A. Odprowadzenia do pobierania próbek P i Q są połączone z chromatografami gazowymi, nie zaznaczonymi na rysunku. Przewód R jest wyposażony w licznik, dla kontroli ilości wypuszczonych gazów. W skład gazów odlotowych wchodzi głównie gazy obojętne, doprowadzane w sposób ciągły przede wszystkim z dwutlenkiem węgla.

W oparciu o wyniki analizy gazowej reguluje się dopływ amoniaku względnie dwutlenku węgla. W przypadku, gdy stosunek molowy amoniaku do dwutlenku węgla, występujący w fazie gazowej odbiega od wartości granicznych 1:1—6:1, wówczas należy ilość doprowadzanego amoniaku albo dwutlenku węgla odpowiednio zmniejszyć, albo zwiększyć, ażeby w fazach ciekłych ustalił się na nowo wymagany stosunek molowy. W praktyce okazało się, że zadawalającą regulację osiąga się już przez kontrolę gazów, uchodzących z reaktora A (miejsce pobierania próbek Q).

W przypadku, gdy reaktor do wytwarzania karbaminianu amonowego jest umieszczony przed autoklawem, w którym wytwarza się mocznik, wówczas zadawalającą regulację osiąga się przez kontrolę gazów, odprowadzanych z autoklawu mocznikowego. Roztwór mocznika, wprowadzony z autoklawu, zostaje poddany obróbce rozdzielczej z dwutlenkiem węgla pod wysokim ciśnieniem. Rozdział ten można przeprowadzić również za pomocą amoniaku, albo amoniaku i dwutlenku węgla, jakkolwiek z punktu widzenia ekonomicznego jest to sposób mało atrakcyjny.

Zastrzeżenia patentowe

1. Ciągły sposób wytwarzania mocznika w reakcji amoniaku i dwutlenku węgla w warunkach podwyższonego ciśnienia i temperatury, przy częściowym rozkładzie powstającego karbaminianu amonu z wytworzeniem roztworu mocznika, zawierającego karbaminian amonu i/lub rozpuszczony amoniak i dwutlenek węgla, następnym przepuszczaniu amoniaku i/lub dwutlenku węgla przez roztwór mocznika w celu odpędzenia nieprzereagowanego NH_3 i CO_2 i zawracaniu tych gazów do strefy syntezy karbaminianu amonu lub do strefy

syntezy mocznika i jeśli to pożąlane, następnym rozprężaniu do niskiego ciśnienia, wytworzonego roztworu mocznika w celu oddzielenia rozpuszczonego jeszcze w nim amoniaku i dwutlenku węgla, które następnie absorbuje się w wodzie i zwracaniu tak otrzymanego roztworu do strefy syntezy karbaminianu lub mocznika i odprowadzaniu roztworu mocznika uwolnionego od rozpuszczonego w nim amoniaku i dwutlenku węgla do dalszego przerobu **znamienny tym**, że strumień zasilający jednego lub obydwu substratów reakcji to jest amoniaku i dwutlenku węgla reguluje się w taki sposób aby w fazie ciekłej w strefie syntezy karbaminianu stosunek

molowy $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$ w postaci wolnej i związanej w innej postaci niż mocznik i biuret wynosił 2:1—3:1 a w strefie syntezy mocznika wynosił 3:1—6:1, przy czym ten stosunek kontroluje się przez regulowanie strumienia gazów zasilających w taki sposób, aby w jednej lub obydwu strefach stosunek molowy $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$ w fazach gazowych będących w zetknięciu z fazą ciekłą wynosił 1:1—6:1.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że strumień zasilający NH_3 i/lub CO_2 reguluje się tak, aby stosunek molowy $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$ w fazach gazowych wynosił korzystnie 1,5:1—3,5:1.

