



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 08.IV.1964 (P 104 250)

Pierwszeństwo: 11.IV.1963 Holandia

Opublikowano: 20.XII.1966

Kl. 12 o, 17/03

MKP

C 07 c

127/10

UKD

BIBLIOTEKA

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

Sposób otrzymywania mocznika o niskiej zawartości biuretu

1

Sposób według wynalazku dotyczy otrzymywania mocznika o niskiej zawartości biuretu.

Jak wiadomo w czasie syntezy mocznika tworzy się zawsze nieco biuretu tak, że po wydzieleniu karbaminianu amonu, który nie przereagował na mocznik, otrzymuje się roztwór mocznika, zawierający około 75% wagowych mocznika i 0,5—2% wagowych biuretu.

Przy stosowaniu mocznika jako nawozu azotowego niepożądana jest obecność większa aniżeli 1% wagowego biuretu, ponieważ biuret działa mniej lub więcej szkodliwie na wiele gatunków roślin.

Przy przerabianiu mocznika na żywice mocznikowo-formaldehadowe zawartość biuretu już poniżej 1% wagowego może spowodować niepożądane zmętnienie produktu końcowego.

Z tego względu wzrasta zapotrzebowanie na mocznik o niskiej zawartości biuretu, np. o zawartości 0,3% wagowych albo jeszcze niżej.

Mocznik o tak niskiej zawartości biuretu otrzymuje się zwykle na drodze krystalizacji mocznika z roztworu mocznika zanieczyszczonego biuretem. Otrzymuje się przy tym z jednej strony krystaliczny mocznik o dostatecznie niskiej zawartości biuretu, a z drugiej strony ługi macierzyste zawierające jeszcze mocznik oraz np. 9—15% wagowych biuretu. Dalsza przeróbka tych ługów jest skomplikowana.

2

Proponowano już wykryszalizowanie z tych ługów biuretu, po ich uprzednim rozcieńczeniu; w ten sposób oprócz mocznika uzyskuje się również biuret, jako produkt uboczny. Zapotrzebowanie na biuret, który znajduje zastosowanie np. jako środek wydymający w przemyśle gumy piankowej i materiałów piankowych, nie jest duże tak, że ten sposób przeróbki ługów macierzystych zawierających biuret nie jest chwilowo specjalnie zajmujący.

Inna metoda przeróbki ługów zawierających biuret, polega na tym, że dużą część biuretu przeprowadza się w mocznik według reakcji: $\text{NH}_2\text{CONHCONH}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Metoda ta wymaga specjalnej aparatury odpornej na ciśnienie, ponieważ w celu przeprowadzenia odpowiednio szybkiej reakcji potrzebne jest ciśnienie amoniaku o co najmniej 20 at, a korzystne jest daleko wyższe ciśnienie. Z tego względu proponowano już aby zamiast przerabiania tych ługów zawierających biuret w oddzielnych urządzeniach ciśnieniowych, w określonych warunkach temperaturowych i ciśnieniowych wprowadzać je do syntezy mocznika albo do jednego ze stopni obróbki ciśnieniowej w układzie obiegowym, w którym występuje NH_3 i CO_2 utworzone w wyniku rozkładu karbaminianu.

Z powyższego sposobu wyłania się następująca niedogodność: Z każdego kilograma mocznika znajdującego się w ługu, prawie połowa przereagowuje

na karbaminian amonu z powodu ustalania się równowagi w układzie karbaminian amonu/roztwór mocznika, co niekorzystnie wpływa na wydajność syntezy mocznika.

Celem wynalazku jest takie ulepszenie sposobu otrzymywania mocznika o niskiej zawartości biuretu, na drodze krystalizacji i wydzielania mocznika z roztworu mocznika zawierającego biuret, i dalszej przeróbki ługów macierzystych zawierających biuret, w którym można uniknąć wyżej wymienionych trudności. Według wynalazku ług macierzysty przeprowadza się najpierw w masę krystaliczną zawierającą mocznik i biuret, którą następnie miesza się z taką ilością obiegowego stopu mocznikowo-biuretowego o zawartości około 15–28% biuretu, aby kryształy biuretu zawarte w masie krystalicznej rozpuściły się w stopie, a pozostałe kryształy mocznika, które następnie wydzielą się ze stopu, po czym stop — przed ponownym zmieszaniem go z masą krystaliczną zawierającą mocznik i biuret, doprowadza się do zetknięcia z gazowym amoniakiem w temperaturze 120–150°C.

Obróbka gazowym amoniakiem ma na celu przeprowadzenie w mocznik biuretu wydzielonego z masy krystalicznej mocznika i biuretu a rozpuszczonego w stopie.

W przeciwieństwie do znanych sposobów obróbki można prowadzić przy ciśnieniu atmosferycznym, ponieważ reakcja przebiega teraz prawie w bezwodnym stopie mocznika i biuretu o wysokiej zawartości biuretu, a nie w roztworze wodnym, kiedy to zwykle reakcja ma następujący przebieg:



Wprowadzie ma, się swobodę w doborze wyższych ciśnień jednak nie daje to określonych korzyści.

Obiegowy stop mocznika i biuretu, który miesza się z masą krystaliczną mocznika i biuretu, i w którym to stopie rozpuszczają się kryształy biuretu, może zawierać 15–28% wagowych biuretu.

Dolna wartość graniczna jest ustalona przez to, że przy ciśnieniu amoniaku wynoszącym 1 at i w temperaturze 140°C stop mocznika i biuretu o zawartości biuretu około 15% wagowych znajduje się w równowadze; górna wartość graniczna jest uzależniona od tego, że w stopie o zawartości biuretu powyżej 28% wagowych, w temperaturze uzyskanej po zmieszaniu ze stopem mocznikowo-biuretowym nie rozpuszcza się stały biuret. Stosunek wagowy między krystaliczną masą i stopem mocznika z biuretem nie powinien być o wiele niższy od 1:2,5, aby kryształy biuretu mogły się szybko rozpuszczać oraz aby zdolność płynięcia zawiesiny kryształów nie malała. Przy stosowaniu dużo większej ilości stopu niepotrzebnie trzeba pozostawiać dużą ilość stopu w obiegu, co wymaga dużych nakładów energii.

Kryształy mocznika wydzielone ze stopu zawierają w przeciwieństwie do kryształów wydzielanych uprzednio z roztworu mocznika dość wysoką zawartość biuretu, ponieważ wydzielą się je ze stopu zawierającego biuret i nie przemywa się ich; zawierają one około 1% wagowych biuretu. Mocznik ten można sprzedawać albo przeprowadzić z powrotem w pierwotny roztwór mocznika nad-

ający się do przekrystalizowania, przy czym w porównaniu z całkowitą produkcją mocznika ilość zawracanego mocznika, zawierającego biuret jest tak mała, że to zawracanie nie powoduje żadnych trudności.

Sposób według wynalazku przedstawiono schematycznie na rysunku.

Przewodem 1 wprowadza się roztwór mocznika pochodzący z syntezy mocznika, zanieczyszczony np. 1–2% wagowymi biuretu, do próżniowego krystalizatora 2, z którego przewodem 3 odciąga się parę wodną. Zawiesina kryształów utworzona w krystalizatorze przechodzi do wirówki 4, gdzie zostaje rozdzielona na krystaliczny mocznik ubogi w biuret, który odprowadza się przewodem 5 i na ług macierzysty zawierający biuret, który przewodem 6 przepływa do wyparki 7.

Parę wodną usuwa się przewodem 8, a stężony ług macierzysty poprzez pompę 9 i przewód 10 odprowadza się do krystalizatora ślimakowego 11, gdzie masa krystalizuje a obecna jeszcze woda odparowuje za pośrednictwem ciepła wydzielającego się podczas krystalizacji. Powstałą masę krystaliczną odpuszcza się do mieszalnika 12 i tam miesza ze stopem mocznika z biuretem o zawartości 15–28% wagowych biuretu, doprowadzanym z naczynia 17 do stapiania poprzez pompę 18 i przewód 19.

W mieszalniku 12 rozpuszczają się w stopie prawie wszystkie kryształy biuretu zawarte w masie krystalicznej. Masę doprowadza się do wirówki 13 a wydzielone kryształy mocznika o zawartości około 1% biuretu odprowadza się na zewnątrz, albo przewodem 14 z powrotem doprowadza do próżniowego krystalizatora. Oddzielony w wirówce 13 stop o dużej zawartości biuretu przechodzi przewodem 15 poprzez wymiennik ciepły 16 z powrotem do naczynia 17 do stapiania.

Do stopu znajdującego się w tym naczyniu doprowadza się stale amoniak przewodem 20. Temperatura i skład tego stopu są takie, że pary amoniaku wykazują ciśnienie około 1 atm, przy czym automatycznie utrzymuje się stała zawartość biuretu, czyli innymi słowy ilość biuretu dodatkowo doprowadzanego przewodem 15, to znaczy ilość doprowadzana na jednostkę czasu przewodem 15, stale przereagowuje na mocznik.

Przykład. W celu otrzymania 100 t dziennie mocznika, praktycznie nie zawierającego biuretu, z roztworu pochodzącego z syntezy mocznika, zawierającego w odniesieniu do zawartości mocznika 0,6% wagowych biuretu trzeba usunąć 600 kg biuretu/24 godziny lub 25 kg/1 godzinę.

W tym celu przewodem 6 doprowadzano 278 kg/godzinę ługu macierzystego (skład: 185 kg mocznika, 25 kg biuretu i 68 kg wody) do wyparki 7, z której uchodziło 46 kg wody/godzinę w postaci pary wodnej. Teraz już stężony roztwór o temperaturze 115°C odpuszczano do krystalizatora ślimakowego i tam chłodzono w przeciuprądzie 180 m³ powietrza o temperaturze 20°C, które doprowadzano przewodem 21 a odprowadzano przewodem 22. Następowala krystalizacja. Z krystalizatora 11 wychodziła w ciągu godziny, jeszcze gorąca masa krystaliczna (temperatura 80°C), składająca

się ze 185 kg mocznika i 25 kg biuretu, którą mieszało się w mieszalniku 12 z 480 kg/godzinę stopu. Stop ten składał się głównie z mocznika (346 kg), biuretu (104 kg) i kwasu cyjanurowego (25 kg) i doprowadzany był z naczynia 17 do stapiania. Po zmieszaniu temperatura wynosiła 112°C. Następnie masę odwirowano. W ciągu godziny wydzielano się 214 kg kryształów mocznika o zawartości 1% wagowych biuretu; oprócz tego otrzymywało się 476 kg/godzinę stopu, który między innymi składał się z 319 kg mocznika, 127 kg biuretu i 25 kg kwasu cyjanurowego. Tę ilość zawracano do naczynia 17 do stapiania, w którym znajdowało się około 2000 kg stopu o temperaturze 135°C i do którego przewodem 20 doprowadzano 4 kg/godzinę gazowego amoniaku. Zawartość naczynia utrzymywano w pożądanej temperaturze przez ogrzewanie parowe (przewód parowy 23).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania mocznika o niskiej zawartości biuretu na drodze wykrystalizowania i wydzielania mocznika z roztworu mocznika zawierającego biuret, **znamienny tym**, że ług

macierzysty zawierający biuret, otrzymany po wydzieleniu kryształów mocznika ubogich w biuret, przeprowadza się w masę krystaliczną zawierającą mocznik i biuret, a następnie tę masę krystaliczną miesza z taką ilością obiegowego stopu mocznika z biuretem, o zawartości 15—28% wagowych biuretu, aby w stopie rozpuszczały się głównie kryształy biuretu z masy krystalicznej a pozostały w nim zawieszone kryształy mocznika o wysokiej zawartości biuretu, po czym z zawiesiny kryształów mocznika bogatych w biuret, znajdujących się w stopie, wydziela się kryształy mocznika, a pozostały stop, przed ponownym zmieszaniem go z krystaliczną masą mocznika i biuretu, doprowadza do zetknięcia z gazowym amoniakiem, w temperaturze 120—150°C.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kryształy mocznika bogate w biuret poddaje się ponownie krystalizacji, w czasie której tworzą się kryształy mocznika ubogie w biuret.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosunek wagowy między masą krystaliczną mocznika i biuretu a stopem mocznika z biuretem dobierany tak, ażeby wynosił około 1:2,5.

