

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

81098

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 08.10.1970 (P. 143 826)

Pierszeństwo: 09.10.1969 dla zastrz. 1—5—
7 i 10—16
Stany
Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 10.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 10. 02. 1976

MKP C07c 127/24

Int. Cl.² C07C
127/24

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: The Dow Chemical Company, Midland (Stany
Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania produktu pirolizy mocznika zawierającego co najmniej 60% wagowych biuretu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania produktu pirolizy mocznika o zawartości biuretu co najmniej 60%.

Spośród szeregu metod dobrze znana jest metoda pirolityczna otrzymywania biuretu z mocznika. Wiele z tych metod opisano w „Biuret i jego związki” w Chemical Reviews 56 str 95—197 (1956). W artykule tym wykazano, że mimo szeregu istniejących trudności, produkcja biuretu na wielką skalę rozwijana jest w oparciu o pirolizę mocznika. Opisane tu metody polegają na ogrzewaniu mocznika w temperaturze 130—205°C przy ciśnieniu 200 mm Hg przez kilka godzin przy czym otrzymuje się biuret z wydajnością do 50%. W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2370065 ujawniono sposób wytwarzania biuretu przez ogrzewanie mocznika powyżej jego temperatury topnienia ale poniżej temperatury rozkładu biuretu, w którym strumień gazu węglowodorowego takiego jak na przykład toluenu jest przepuszczany przez strefę reakcyjną w celu usunięcia amoniaku wytwarzanego jako produkt uboczny. Stosuje się tu temperaturę 140—185°C przy czym konwersja mocznika wynosi 31,2—37,9% a wydajność 56,1—91,5%.

W opisie patentowym Republiki Federalnej Niemiec nr 1068693 ujawniono sposób wytwarzania biuretu przez ogrzanie mocznika w temperaturze 110—132°C przez co najmniej 70 godzin w obecności obojętnego ciekłego medium takiego jak tetrachloroetylen lub olej mineralny.

2

Sposób według wynalazku jest ekonomicznie korzystną metodą produkcji (z wysoką wydajnością) biuretu na drodze pirolizy surowca mocznikowego. W metodzie tej zapewniona jest dobra kontrola warunków reakcji i zmniejszone do minimum, jeśli nie wyeliminowane całkowicie, straty surowca mocznikowego. Ponadto powstaje niewielka ilość ubocznych produktów autokondensacji, szczególnie kwasu cyjanurowego, jak również otrzymuje się produkt końcowy z małą domieszką mocznika nie wymagającego jego ekstrahowania za pomocą selektywnego rozpuszczalnika, takiego jak np. woda.

Sposób według wynalazku polega na tym, że ogrzewa się w temperaturze 100—150°C przez okres 10 minut — 8 godzin, mieszaninę otrzymanych w procesie pirolizy mocznika produktów o zawartości do 57% wagowych biuretu i do 40% mocznika z produktami otrzymanymi również w procesie pirolizy mocznika zawierającymi 15% lub mniej mocznika i co najmniej 60% biuretu. Skład mieszaniny dobiera się tak, aby zawartość mocznika nie przekraczała 20% wagowych. Ogrzewanie prowadzi się w obecności ciekłego nośnika, takiego jak węglowodór wrzący w temperaturze ogrzewania i nie będący rozpuszczalnikiem dla mocznika oraz jego pirolitycznych produktów autokondensacji i obojętny w stosunku do tych substancji i wydzielającego się amoniaku, przy czym stosunek wagowy mieszaniny wyjściowej i ciekłego nośnika waha się w granicach 5:95 — 60:40. W praktyce

najbardziej zalecane jest ogrzewanie mieszaniny reagentu zawierającego mocznik i ciekłego obojętnego nośnika w temperaturze 100°C—150°C, zwykle od 115°C—125°C, przez okres 10 minut — 8 godzin, zwłaszcza 30 minut — 5 godzin.

Jako ciekłe nośniki najlepiej nadają się węglowodory o rozgałęzionym lub prostym łańcuchu posiadające od 8 do 12 atomów węgla. Mogą być stosowane także alkany o mniejszej lub większej ilości węgla w łańcuchu, ale przy odpowiednim ciśnieniu w układzie lub w mieszaninie komponentów o wyższej i niższej temperaturze wrzenia. Produkt otrzymany z procesu pirolizy mocznika zawierający do 55% biuretu i do 40% mocznika, dodaje się w kontrolowanych warunkach, mieszając, do „zarodka” będącego produktem pirolizy mocznika o zawartości 15% wagowych lub mniej mocznika i co najmniej 60% wagowych biuretu. Szybkość dodawania lub wielkość dodawanych porcji surowca są tak dobrane, aby ilość mocznika w masie reakcyjnej nie była wyższa od około 20% wagowych (licząc na substancję stałą). Masę reakcyjną utrzymuje się w temperaturze i czasie poprzednio podanym.

Otrzymany produkt stały zawierający zwykle od 60 do 85% lub więcej biuretu i mniej niż 15% wagowych pozostałego mocznika oddziela się od ciekłego nośnika stosując powszechnie znane metody rozdzielania cieczy od ciał stałych, odzyskując w ten sposób węglowodór zawracany zwykle do powtórnego użycia.

Podczas trwania procesu, produkt w reaktorze służy jako „zarodek”, od którego można dodawać w sposób ciągły świeży surowiec mocznikowy odprowadzając równocześnie z reaktora, z odpowiednią szybkością, gotowy produkt.

Proces można prowadzić metodą periodyczną: w metodzie tej pozostawia się w reaktorze niewielką ilość produktu biuretowego, do której dodaje się następne porcje surowca.

W podanym powyżej zakresie temperatury i czasie reakcji, rzeczywisty czas reakcji zmienia się zwykle odwrotnie proporcjonalnie do przyjętej temperatury. W temperaturach wyższych, szybkość konwersji mocznika do biuretu wzrasta, ale towarzyszy temu większa szybkość tworzenia innych niepożądanych produktów autokondensacji mocznika np. powstaje triuret, ammelit i kwas cyjanurowy.

Względne ilości całkowitej mocznikowej masy reakcyjnej (tj. mocznika i jego produktów pirolizy) i ciekłego nośnika można zmieniać w pewnych granicach. Dla optymalnej wydajności procesu, zużycia ciepła, czasu kontaktu reagentu, odzyskania produktu itd. względne proporcje wagowe masy zawierającej mocznik do ciekłego nośnika wahają się w granicach 5 : 95 — 60 : 40. Zwykle mieszanina zawiera 20—45% wagowych połowy zawierającej mocznik. Przy ilościach węglowodoru mniejszych niż około 50% wagowych, występują czasami trudności przy mieszaniu. Dla mieszanin reakcyjnych zawierających nadmiernie duże ilości ciekłego nośnika tj. powyżej 90% wzrastają nadmierne koszty np. koszty ogrzewania i przerobu, bez wyraźnego wzrostu wydajności produktu czy wydajności całego

procesu. Surowiec mocznikowy wprowadza się zwykle do uprzednio ogrzanej zawiesziny ciekłego węglowodoru oraz produktu o wysokiej zawartości biuretu i niskiej zawartości mocznika tzw. zarodka i utrzymuje w ustalonej temperaturze. Można postąpić inaczej, mianowicie najpierw zmieszać ciekły nośnik i materiał będący źródłem mocznika i dopiero tak otrzymaną mieszaninę ogrzać do temperatury reakcji.

Jako ciekłe nośniki, w sposobie według wynalazku, można stosować węglowodory wrzące w temperaturze reakcji i pod stosowanym w reakcji ciśnieniem i posiadające temperaturę krzepnięcia lub żelowania poniżej 20°C. Węglowodory takie nie powinny zasadniczo rozpuszczać mocznika i jego pirolitycznych produktów autokondensacji oraz powinny być obojętne dla tych produktów oraz wydzielającego się w czasie reakcji amoniaku. Przeważnie stosowane są węglowodory o normalnej temperaturze wrzenia bliskiej temperaturze reakcji. Zastosowanie takiego wrzącego ciekłego nośnika zapobiega w zasadzie potrzebie przepuszczania przez mieszaninę reakcyjną obojętnego gazu czyszczącego dla usuwania wydzielającego się jako produktu ubocznego amoniaku, który zostaje porwany wraz z parami węglowodorów.

Ciekły nośnik, wyprowadzony ze strefy reakcji, można skrozić i odzyskać, jak również oddzielić i odzyskać znajdujący się w nim amoniak. Przeważnie skroplony ciekły nośnik zostaje zawrócony w obiegu zamkniętym bezpośrednio do reaktora pirolitycznego, przez co unika się dopełniania układu tym ciekłym nośnikiem. Alternatywnie można odparować całość lub część odzyskanej cieczy i pary wprowadzać bezpośrednio do reaktora przez co spełniają one taką samą rolę, jak wprowadzany bełkotką gaz obojętny do usuwania z układu wydzielającego się amoniaku. W tym etapie zawracanie, reagent mocznikowy można wprowadzać w określonych ilościach do ciekłego nośnika i dopiero tak otrzymaną zawieszinę załadować do reaktora.

W praktyce temperatura wrzenia ciekłego nośnika może ulegać zmianie w stosunku do normalnej temperatury wrzenia, na skutek obniżenia lub podwyższenia ciśnienia w układzie. W pewnych wypadkach może to być nawet korzystne. Na przykład może w ten sposób oddzielić ciekły nośnik o normalnej temperaturze wrzenia wyższej od temperatury reakcji. Ciśnienie w układzie można regulować redukować poniżej ciśnienia atmosferycznego aż do momentu, gdy obserwowana temperatura wrzenia cieczy jest równa temperaturze reakcji. Przez zastosowanie niewielkiego podciśnienia pary gazowe zostają wyciągane ze strefy reakcji, a przez to ułatwione jest usuwanie z układu wydzielającego się amoniaku. Odwrotnie, temperaturę wrzenia ciekłego węglowodoru można podwyższać przez regulowanie nadciśnienia doprowadzonego do układu.

Regulowanie temperatury wrzenia ciekłego nośnika można także dokonać przez użycie mieszanin komponentów o niższej i wyższej temperaturze wrzenia.

Zastosowanie jako ciekłych nośników węglowo-

dorów alifatycznych o łańcuchu rozgałęzionym pozwala dużo łatwiej i w zasadzie całkowicie usunąć je z produktu po pirolizie. Dlatego też stosowane są zwykle alkanany o łańcuchu rozgałęzionym. Zjawisko to spowodowane jest przypuszczalnie faktem, że alkanany prostolańcuchowe tworzą z mocznikiem klatraty, które nie powstają z alkanami o łańcuchu rozgałęzionym. Odpowiednie węglowodory mogące mieć zastosowanie w praktyce podano w tablicy 1.

Tablica 1

Związek chemiczny	Temp. wrzenia w °C	
	760 mm	100 mm
n-oktan	126	66
3-metyloheptan	119	60
3-etyloheksan	119	60
2,5-dwumetyloheksan	109	50
3-metylo-3-etylo- pentan	118	57
2,2,4-trójmetylopentan	99	41
n-nonan	151	88
2-metylooktan	143	81
3-etyloheptan	143	80
2,4-dwumetyloheptan	136	71
3,3,4-trójmetylo- heksan	140	77
4-propyloheptan	162	96
2,2,4,5-tetrametylo- heksan	148	83
n-undekan	196	128
n-dodekan	216	146

Stwierdzono, że zastosowanie węglowodoru jako ciekłego nośnika powoduje w danej temperaturze wzrost szybkości konwersji mocznika do biuretu we wprowadzonym surowcu i tym samym skrócenie czasu reakcji. To z kolei obniża ilość innych powstających produktów autokondensacji mocznika.

Ponadto, jak stwierdzono powyżej, ciekły nośnik ułatwia szybkie usuwanie amoniaku z masy reakcyjnej bez potrzeby stosowania dużych objętości innych gazów oczyszczających, jak również w zasadniczy sposób eliminuje stratę reagentu mocznikowego na skutek tego, że porwany ewentualnie wraz z parami mocznik może łatwo z nich usunąć. Inną zaletą nośnika jest to, że działa on jako medium przenoszące ciepło umożliwiając przez to dokładne regulowanie temperatury reakcji. Ma to szczególny wpływ na zmniejszenie do minimum powstawania kwasu cyjanurowego. Dalszą nieoczekiwaną zaletą jest fakt, że ciekły nośnik zabezpiecza powierzchnię reaktorów i materiały z których wykonana jest aparatura przed bezpośrednim kontaktem z produktami reakcji mogącymi posiadać własności korodujące.

Mimo tego, że nie jest konieczne dodatkowe czyszczenie lub przemywanie układu reakcyjnego gazem obojętnym takim jak azot, argon, niżej wrzące węglowodory (np. metan, etan, propany, butany,

pentany, heksany lub heptany) to jednak można utrzymywać strumień gazu płuczącego przechodzący przez masę reakcyjną, wpływający dodatnio na wywiązywanie się amoniaku i par ciekłego nośnika i pomagający w ich usuwaniu z ogrzanej strefy reakcji. Surowiec zawierający mocznik stosowany w sposób według wynalazku można otrzymać różnymi sposobami.

Na przykład surowiec mocznikowy można otrzymać przez początkowe ogrzewanie mocznika do temperatury 150–240°C, korzystnie 160–185°C, przez czas wystarczający do tego aby mogła rozpocząć się konwersja mocznika do biuretu bez jednoczesnego tworzenia się szkodliwych ilości innych produktów autokondensacji mocznika; obniżenie temperatury masy reakcyjnej zawierającej biuret do temperatury od 110–145°C, korzystnie 125–140°C i utrzymanie jej w tym zakresie temperatur i w obecności doprowadzonego bełkotką gazu obojętnego odpowiednio długo, aby mogła zajść dalsza konwersja mocznika do biuretu bez równoczesnego tworzenia się dużych ilości innych produktów autokondensacji mocznika. Szybkość doprowadzania gazu obojętnego musi być wystarczająca do szybkiego usuwania z masy reakcyjnej powstającego ubocznie amoniaku. Przeważnie masę reakcyjną ogrzewa się początkowo tak długo (od 10 minut nawet do 6 godzin) aż zawartość biuretu wzrośnie do 35–50% wagowych. Następnie poddaje się ją chłodzeniu ciągłemu albo stopniowo wzrastającemu, do niższej temperatury, w której to temperaturze masę utrzymuje się do momentu aż zawartość biuretu wzrośnie do 55% wagowych.

W powyższej metodzie otrzymywania surowca mocznikowego, ogrzewanie początkowe można prowadzić w reaktorze ze spływającą warstwą cieczy. Do reaktora takiego utrzymywanego w temperaturze pirolizy 180–240°C (korzystnie 195–230°C) wprowadza się stopniowy surowiec mocznikowy lub wodny roztwór mocznika. Szybkość doprowadzania surowca mocznikowego wynosi zwykle od 2,7–9 kg czystego mocznika/godzinę cm obwodu reaktora. Zalecana szybkość strumienia surowca wynosi od około 6,4–7,8 kg/godz. cm.

W innej metodzie mieszaninę mocznika i obojętnego ciekłego nośnika, wybranego spośród oleju mineralnego lub oleju roślinnego, w proporcji wagowej 90:10 — 10:90, przy jednoczesnym doprowadzaniu bełkotką gazu obojętnego, ogrzewa się do temperatury 150–210°C, lepiej 160–180°C, przez okres od około 10 minut do około 2 godzin, zazwyczaj od około 30 minut do 1 godziny. Po okresie początkowym, temperaturę masy reakcyjnej obniża się stopniowo lub w sposób ciągły aż do temperatury 120–135°C i utrzymuje w tej temperaturze do czasu, gdy zawartość maksymalna biuretu wyniesie około 55%. Ekonomicznie jest otrzymywać reagent mocznikowy w ten sposób, że surowiec mocznikowy ulega szybkiej pirolizie w reaktorze z warstwą spływającą, dając produkt o zawartości 20 do 40% biuretu.

Produkt ten zostaje następnie wprowadzony do reaktora pracującego w sposób ciągły o temperaturze od 125–180°C (korzystnie od 132–140°C), w którym następuje wzrost zawartości biuretu. Pro-

ces prowadzi się sposobem ciągłym przez ciągle doprowadzanie produktu z reaktora ze spływającą warstwą do reaktora dla metody ciągłej odbierając równocześnie w sposób ciągły gotowy produkt zawierający do około 57% biuretu, resztę stanowi głównie mocznik.

Otrzymany pirolizat można odzyskać i przechowywać do czasu jego użycia w sposobie według wynalazku, lub dodawać w formie zawiesiny bezpośrednio do reaktora w celu otrzymania popirolizycznego produktu o wysokiej zawartości biuretu i niskiej zawartości mocznika. Podstawową zaletą obecnej metody jest uniknięcie stosowania dużych objętości dodatkowego wewnętrznego środka zraszającego lub gazu oczyszczającego dla usuwania wydzielającego się amoniaku. W przypadkach podobnych do opisanych powyżej przykładów, można stosować inne ciekłe nośniki (jak podano poprzednio) o temperaturze wrzenia 100–150°C, umożliwiające otrzymywanie po pirolizie produktu o dużej zawartości biuretu i małej zawartości mocznika.

W praktyce w reakcjach prowadzonych w temperaturze wrzenia i pod ciśnieniem atmosferycznym stosuje się na przykład następujące węglowodory: n-nonan, 2-metylooktan, 2,4-dwumetylopentan, 2-metylo-3-etylopentan, 2,5-dwumetyloheksan, 2,2,4-trójmetylopentan i podobne węglowodory o normalnej temperaturze wrzenia pomiędzy 100–150°C. Podobnie w reakcjach pod zmniejszonym ciśnieniem rzędu 100 mm Hg stosuje się n-undekan, n-dodekan i 4 propyloheptan.

Powyższe i inne węglowodory stosuje się pojedynczo lub w mieszaninach, celem otrzymania ciekłego nośnika o temperaturze wrzenia bliskiej temperaturze prowadzenia reakcji.

Poniższe przykłady objaśniają sposób według wynalazku.

Przykład I. Reaktor: 250 ml trójszyjna kolby z 4 fałdami wylóconymi w ściankach w celu zapewnienia lepszego mieszania. Na jednym z otworów kolby umieszcza się mieszadło łopatkowe kierowane motorkiem powietrznym zaopatrzonym w szklaną uszczelkę, na drugim kolumnę typu vigreux, a trzeci otwór zamyka się korkiem, który można wyjmować i dodawać przez otwór świeży surowiec i ciekły nośnik. Reaktor ogrzewa się elektrycznym płaszczem grzejnym. Uchodzące gazy i pary odprowadza się i łapie w łapacz z wzorcowym roztworem kwasu. Około 45,5 g materiału po pirolizie stanowiącego materiał zarodowy o wysokiej zawartości biuretu i niskiej zawartości mocznika oraz 100 g węglowodoru izoparafinowego (w zasadzie mieszanina rozgałęzionych oktanów) miesza się w reaktorze i ogrzewa pod chłodnicą zwrotną do wrzenia (temperatura 124°C, temperatura par u góry 117°C). Materiał pierwotny (zarodowy) zawiera 8,7% wagowych mocznika, 68,9% wagowych biuretu, 13,4% wagowych kwasu cyjanurowego i innych substancji dających się zmiareczkować oraz 10,0% wagowych innych produktów autokondensacji.

Reagent mocznikowy o składzie 50% biuretu, 36% mocznika, 8,5% kwasu cyjanurowego i 5,5% (pozostałość do 100%) innych związków dodaje się por-

cjami po 2,5 g w czasie 30 minut, aż całkowita ilość 42,5 g surowca zostanie dodana. Przez cały czas dodawania (8,5 godz.) (42,5 g) mieszaninę utrzymuje się w stanie wrzenia a następnie chłodzi się ją i przesącza a otrzymany produkt stały poddaje analizie różnymi metodami.

Wyniki przedstawiono w tablicy:

Związek	% wagowe metoda ureazowa	% wagowe metoda kolorymetryczna	% wagowe metoda polarograficzna
Biuret	—	74,5	76,0
Mocznik	10,5	—	—
Związki dające się miareczkować	—	13,0	—

Do 101 g ciekłego nośnika (węglowodoru) (55 g zwrócone z poprzedniego etapu i 46 g świeżego węglowodoru) dodaje się 35 g powyżej otrzymanego produktu. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury wrzenia (temperatura w kolbie 124°C) i dodaje do niej 45 g reagentu mocznikowego o wysokiej zawartości mocznika o takim samym układzie jak otrzymano pierwotnie, z szybkością 2,5 g/30 minut. Otrzymana zawiesina zawiera 44% substancji stałej (obliczono) o cząsteczkach dobrze rozdrobnionych. Zawiesinę po ochłodzeniu przesącza się w celu oddzielenia produktu zawierającego biuret od ciekłego nośnika.

Analiza produktu dała następujące wyniki:

Związek	% wagowy
Biuret	71,5 (metodą kolorymetryczną) ¹
Mocznik	73,0 (metodą polarograficzną) ¹
Kwas cyjanurowy i inne związki dające się miareczkować	11,3 (metodą ureazową)
	12,6 (miareczkowanie)

¹) oddzielne analizy dla porównania wyników

Przykład II. Stosując aparaturę i ciekły nośnik opisane w przykładzie I, około 100 g węglowodoru o łańcuchu rozgałęzionym i 65 g zbrylonego pirolizatu o wysokiej zawartości biuretu i niskiej zawartości mocznika (9,3% — mocznik, 67,3% — biuret, 10,7% — kwasu cyjanurowego, 12,7 (pozostałość do 100%) — triuret) ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną: (temperatura w kolbie — 124°C).

Do mieszaniny dodaje się częściowo spirolizowany reagent mocznikowy o składzie: mocznik — 32,9%, biuret — 51,2%, kwas cyjanurowy — 12,5%, triuret — 3,4% (różnica do 100%) wg następującego planu: najpierw dodaje się 5 g a potem po

2,5g w 30 minutowych odstępach czasu, aż doda się całą ilość tj. 15 g reagentu. Mieszanina reakcyjna zawiera 44% zarodka plus reagentów i 56% ciekłego nośnika. Nie stwierdzono żadnych trudności przy mieszaniu.

Analiza produktu biuretowego odzyskanego z mieszaniny reakcyjnej wykazała: 12,2% mocznika, 65,7% biuretu, 11,9% kwasu cyjanurowego i 10,2% triuretu.

Przykład III. Przeprowadzono badania w celu wyjaśnienia wpływu stężenia mocznika w surowcu na własności mieszaniny reakcyjnej. Stosu-

Produkt — w 90,4% pozostawał na sitach 14 mesh (US Standard Sieve)

Przykład IV. Do reaktora z płaszczem grzejnym zaopatrzonego w mieszadło i utrzymanego w temperaturze około 140°C dodaje się ciągłym strumieniem mocznik z szybkością 268 kg na godzinę. W reaktorze mocznik przetrzymywany jest tak długo, aż nastąpi stopienie masy i rozpocznie się częściowa piroliza. Przez cały czas masa reakcyjna przedmuchiwana jest strumieniem azotu z szybkością 7,0 m³/min. Produkt po pirolizie usuwa się

Tablica 2

Porcja mocznika nr	Czas trwania reakcji (min)	Wielkość porcji reagentu mocznikowego (g)	Całkowita ilość dodanego reagentu mocznikowego (g)	Całkowita ilość mocznika w mieszaninie (g)	Zawartość nika w mieszaninie (% całkowitej ilości substancji stałej w masie reakcyjnej)
1	0	3	3	2,86	12,4
2	7	1,5	4,5	3,36	13,7
3	9	1,5	6	3,86	14,85
4	11	1,5	7,5	4,36	15,9
5	13	2,0	9,5	5,02	17,0
6	15	2,1	11,6	5,71	18,05

jąc takie same wyposażenie reaktora, warunki reakcji, ciekły nośnik, „zarodek” zawierający 9,3% mocznika oraz reagent mocznikowy (zawartość mocznika 32,9%), jak podano w przykładzie IV, około 125 g ciekłego nośnika i 20 g „zarodka” ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną (w reaktorze temperatura 124°C). Do mieszaniny dodaje się porcjami w krótkich odstępach czasu reagent mocznikowy, aż do momentu rozpoczęcia się sklejaniasubstancji stałej o masie reakcyjnej.

Wyniki badań zebrano w tablicy 2.

Ponieważ nie robiono były analizy pośrednie produktu, w obliczeniach założono, że w mieszaninie reakcyjnej cały wprowadzony w poprzedniej porcji mocznik znajduje się również podczas dodawania każdej następnej porcji reagenta mocznikowego.

W rzeczywistości w tym okresie reakcji tworzy się trochę produktu biuretowego, co wynika z analizy produktu pobranego po dodaniu ostatniej porcji reagentu mocznikowego, oddzielonego i odzyskanego z ciekłego nośnika. Analiza produktu na główne składniki daje następujące wyniki: mocznik — 16,15%, biuret — 63,90%, kwas cyjanurowy — 10,47%. Otrzymany produkt ma wygląd prażonej kukurydzy. Materiał nie lepi się do ścianek reaktora ani nie oblepia mieszadła. Porównawcza analiza sitowa — produkt, „zarodek” o wysokiej zawartości biuretu i niskiej zawartości mocznika oraz reagentu mocznikowego daje następujące wyniki:

Reagent mocznikowy — w 100% przechodził przez sita wzorcowe 14 mesh (otwory 1,4 mm) (US Standard Sieve)

„Zarodek” — w 99,3% przechodził przez sita wzorcowe 14 mesh

z reaktora z szybkością 231 kg na godzinę i przesyła bezpośrednio do drugiego ogrzewanego reaktora zaopatrzonego w mieszadło. Temperaturę reaktora utrzymuje się na poziomie około 120°C.

Produkt pirolizy zawiera: 50% wagowych biuretu, 38% wagowych mocznika, 8% wagowych kwasu cyjanurowego i 4% innych produktów autokondensacji mocznika. Stwierdzono, że wychodzący z reaktorów azot porywa za sobą 8,1 kg na godzinę mocznika i 28,8 kg na godzinę amoniaku. Odchodzący gaz przechodzi więc do skrubera celem usunięcia z niego porwanego amoniaku i mocznika.

W drugim reaktorze pirolizat miesza się z izooktanem (normalna temperatura wrzenia około 119°C) recyrkulującym przez układ z szybkością około 5625 g na godzinę. Otrzymaną zawiesinę utrzymuje się w drugim reaktorze dostatecznie długo zwykle od około 2 do około 4 godzin aby otrzymać zawiesinę produktu o dużej zawartości biuretu którą w sposób ciągły usuwa się z reaktora z szybkością około 1100 kg na godzinę. Zawieszona zawiera około 20% produktu po pirolizie i 80% izooktanu. Produkt po pirolizie oddziela się od ciekłego węglowodoru przez dekantację po czym stały pirolizat poddaje się suszeniu. Analiza tego produktu dała następujące wyniki (w % wagowych biuretu — 68%, mocznik — 12%, kwas cyjanurowy — 11%, inne produkty autokondensacji mocznika — 9%).

Wydzielający się podczas ostatniego etapu reakcji, jako produkt uboczny, amoniak usuwa się z drugiego reaktora wraz z parami izooktanu spełniającą rolę gazu zraszającego. Amoniak usuwa się z węglowodoru zwykle przez kondensację izooktanu. Przynajmniej część odzyskanego w ten sposób izooktanu lub otrzymanego podczas wydzielania

pirolizatu o wysokiej zawartości biuretu z otrzymanej zawiesiny produktu, zostaje odparowana i jako gaz zraszający zawracana do drugiego reaktora.

Przykład V. W przykładzie, jako reaktor użyto 3,8 l naczynie zaopatrzone w osiwo zamocowany wirnik turbinowy i 4 przegrody co 90° na ścianach naczynia dla zabezpieczenia wirowania zawiesiny. Reaktor załadowuje się początkowo 6,04 kg „zarodka” o wysokiej zawartości biuretu w zawiesinie rozgałęzionych oktanów o temperaturze wrzenia około 125°C i następującym składzie wagowym „zarodka” 8,68% — mocznika, 67,91% biuretu, 13,5% kwasu cyjanurowego i 9,9% triuretu oraz innych produktów pirolizy. Zawiesinę, mieszając ogrzewa się do wrzenia i oczyszcza parą mieszaniny oktanów wprowadzoną poniżej wirnika turbinowego. W ciągu 50 godzin dodaje się porcjami 12,1 kg reagentu mocznikowego zawierającego 35,6% mocznika, 53,4% biuretu, 10,2% kwasu cyjanurowego i 0,8% triuretu oraz innych produktów pirolizy, tworzącego zawiesinę w mieszaninie oktanów.

Ilość mocznika w reaktorze utrzymywana jest na poziomie 20% całej ilości substancji stałej. Produkt usuwa się z taką szybkością, aby utrzymać niezmienną ilość substancji stałej w reaktorze.

Otrzymany produkt (10,5 kg) zawiera (w % wagowych 70% biuretu, 12,1% mocznika, 12,9 kwasu cyjanurowego i 5,0% triuretu oraz innych produktów pirolizy. W reaktorze znajduje się poza tym 7,02 kg pozostałych produktów stałych zawierających 13,4% mocznika, 66,2% biuretu, 13,0% kwasu cyjanurowego i 7,4% triuretu oraz innych produktów pirolizy.

Ten pozostały w reaktorze materiał można użyć jako „zarodek”, który po dodaniu surowego reagentu mocznikowego poddaje się dalszej pirolizie. W czasie procesu wydzieli się 0,63 kg amoniaku, który usuwa się z parami węglowodoru.

Powyższy przykład ilustruje jak można podwyższać gatunek surowego reagentu mocznikowego sposobem według wynalazku. Następne przykłady podają sposoby otrzymywania reagentu mocznikowego będącego materiałem wyjściowym w sposobie według wynalazku.

Przykład VI. Aparatura: reaktor 1-litrowy wyposażony w termometr, mieszało oraz dopro-

wadzenie i odprowadzenie dla azotu jako gazu zraszającego i wydzielającego się amoniaku. Wylot gazu połączone ze skrubierem napełnionym kwasem dla zbierania i określania ilości wydzielonego amoniaku.

Reaktor ogrzewa się umieszczając go w płaszczu grzejnym utrzymującym poprzednio podaną temperaturę. Do reaktora załadowuje się 400 g mocznika i masę ogrzewa w kontrolowanych warunkach przepuszczając azot z szybkością 2,3 litra/minutę (Tablica 3).

Tablica 3

Czas reakcji (godz. w temperaturze)	Temperatura (°C)	Ilość wydzielonego amoniaku (g)
1,0 (wraz z ogrzewaniem początkowym)	170	22,3
1,8 (wraz z chłodzeniem do temperatury)	150	13,2
1,5 (wraz z chłodzeniem do temperatury)	140	5,0
0,6 (wraz z chłodzeniem do temperatury)	132	1,9
4,9	Całkowita	42,4

Po odzyskaniu pirolizatu zawierającego biuret poddano go analizie otrzymując następujące wyniki:

biuret	52,8%
mocznik	36,1%
kwas cyjanurowy	7,5%
inne produkty autokondensacji (różnica)	3,6%

W serii badań porównawczych podobne ilości mocznika ogrzewa się w reaktorze w takich samych warunkach i z góry ustalonej temperaturze przez taki okres czasu, żeby wydzielić w przybliżeniu taką samą ilość amoniaku. Otrzymany produkt po pirolizie analizowano.

Warunki reakcji oraz otrzymane wyniki badań zebrano w tablicy 4.

Tablica 4

Nr dośw.	Temperatura reakcji (°C)	Czas reakcji (godz)	Ilość wydzielonego amoniaku (g)	Produkty analizy			
				biuret	mocznik	kwas cyjanurowy	Inne produkty ¹⁾
1	140	10,75	44,3	51,6	31,2	13,4	3,8
2	150	6,3	44,3	49,6	36,4	9,4	4,6
3	170	2,3	44,3	37,2	43,6	12,0	7,2

¹⁾ jako różnica do 100%

Na podstawie powyższych wyników widać wyraźnie, że piroliza stopniowa, w której początkowa wysoka temperatura reakcji jest progresywnie obniżona daje z dużo większą wydajnością produkt pirolizy bogaty w biuret i małe ilości innych produktów ubocznych, niż przy stałej temperaturze reakcji pirolizy.

Przykład VII. Reaktor typu spływającej warstwy ze stali nierdzewnej, otoczony płaszczem, o średnicy wewnętrznej 38 mm i długości 6 m ogrzewa się do określonej temperatury za pomocą cieczy grzejnej. Stopiony mocznik o temperaturze około 135–140°C wprowadza się na szczyt reaktora, skąd spływając w postaci warstewki cieczy wzdłuż rowków na wewnętrznych ściankach rury, ulega pirolizie dając produkt kondensacji zbierany, z zamkniętego ramienia przelewu, na dnie reaktora.

Tablica 5

Nr próby	Szybkość doprowadzania surowca kg/godz cm	Wielkość zasilania	Temp. produktu wychodzącego z reaktora (°C)	Produkty	
				mocznik % wagowy	kwas cyjanurowy % wagowe
1	2,8	32,8	200	27,1	0,6
2	3,96	46,4	229	44,3	5,5
3	7,66	91	227	41,7	2,39

Cały układ utrzymywany jest pod lekko obniżonym ciśnieniem przez co powstaje ciąg do góry wydzielających się par. Wychodzący gaz przechodzi przez skrubler, w którym spotyka się bezpośrednio w przeciwnym kierunku ze świeżo stopionym mocznikiem. W ten sposób wylapuje się porwany przez pary mocznik i zawraca go do reaktora.

Uzyskuje się przez to nie tylko zmniejszenie do minimum strat mocznika, ale również oczyszczenie wydzielającego się jako produkt uboczny — amoniaku. Przeprowadzono szereg prób, w których zmieniono szybkość masową i temperaturę reakcji. Temperaturę reakcji określono przez pomiar temperatury produktu kondensacji wychodzącego z reaktora.

Otrzymane wyniki zebrano w tablicy 5.

Pozostałość do 100% stanowi nieskonwertowany mocznik. Każdy z powyższych produktów pirolizy poddany ogrzewaniu w reaktorze w temperaturze około 140°C, przez okres od 1 do 2 godzin z jednoczesnym przepuszczeniem przez reaktor azotu z szybkością odpowiednią do usunięcia ze strefy reakcyjnej wydzielającego się amoniaku, wytwarza końcowy produkt zawierający od 50–55% wagowych biuretu a resztę stanowi mocznik, kwas cyjanurowy i inne produkty autokondensacji mocznika w ilościach podobnych jak w przykładzie VI.

Przykład VIII. Aparatura: reaktor z wykładziną szklaną pojemności 378 l otoczonym płaszczem z zewnętrznym ogrzewaniem parowym, zaopatrzony w mieszadło z górnym napędem i we-

wnętrzną przegrodę dla zwiększenia burzliwego ruchu w czasie mieszania.

W reaktorze umieszcza się około 10,4 kg oleju mineralnego, który ogrzewa się do temperatury około 160°C. Do mieszanego ogrzanego oleju dodaje się 45 kg mocznika, utrzymując przepływ azotu przez mieszaną masę reakcyjną, z szybkością około 0,22 m³ na minutę. Azot wprowadza się pod powierzchnię masy reakcyjnej powodując wzruszanie mieszaniny. Przepuszczając azot i mieszając masę reakcyjną ogrzewa się ją zgodnie z następującym harmonogramem 1 godz. 45 min. w temperaturze 160°C, 1 godz. 45 min. w temperaturze 150°C, 1 godz. 30 min. w temperaturze 140°C i 45 min. w temperaturze 132°C. Próbkę otrzymanego produktu zawierającego biuret oddziela się od oleistego nośnika i poddaje analizie. Analiza wykazała, że produkt stały zawiera około 54% wagowych

biuretu i 37% mocznika a pozostałe 9% stanowią inne produkty autokondensacji mocznika.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania produktu pirolizy mocznika zawierającego co najmniej 60% wagowych biuretu w obecności ciekłych węglowodorów w temperaturze $\geq 110^\circ\text{C}$ **znamienny tym**, że pirolizie w temperaturze 100–150°C w czasie 10 minut — 8 godzin poddaje się mieszaninę otrzymanych w procesie pirolizy mocznika produktów o zawartości do 57% biuretu i do 40% mocznika z produktami otrzymanymi również w procesie pirolizy mocznika zawierającymi 15% lub mniej mocznika i co najmniej 60% biuretu przy czym skład mieszaniny dobiera się tak, aby zawartość mocznika w tej mieszaninie nie przekraczała 20% wagowych, w obecności węglowodorowego ciekłego nośnika, wrzającego w temperaturze ogrzewania nie będącego rozpuszczalnikiem mocznika i jego pirolitycznych produktów autokondensacji, obojętnego w stosunku do nich i do amoniaku stanowiącego produkt uboczny reakcji przy czym stosunek wagowy mieszaniny i ciekłego nośnika wynosi 5:95 — 60:40.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 115–125°C przez okres 30 minut — 5 godzin.

3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako ciekły nośnik stosuje się nasycony węglowo-

dór alifatyczny o prostych lub rozgałęzionych łańcuchach o 8—12 atomów węgla.

4. Sposób według zastrz. 3 znamienno tym, że jako ciekły nośnik stosuje się rozgałęzione okatany.

5. Sposób według zastrz. 1 znamienno tym, że stosuje się reagent mocznikowy zawierający do 40% wagowych mocznika w mieszaninie z produktem po pirolizie mocznika zawierającym maksimum 15% wagowych mocznika i minimum 60% wagowych biuretu.

6. Sposób według zastrz. 1 znamienno tym, że stosuje się reagent mocznikowy otrzymany przez ogrzewanie mocznika początkowo do temperatury 150°C—240°C przez dostateczny okres czasu aby rozpoczęła się konwersja mocznika w biuret i nie powstały równocześnie inne produkty autokondensacji mocznika, po czym obniża temperaturę masy reakcyjnej zawierającej biuret do temperatury 110 do 145°C i utrzymuje masę reakcyjną przez pewien okres czasu w tym zakresie temperatur i w obecności zraszającego gazu obojętnego celem zajścia dalszej konwersji mocznika do biuretu bez powstawania równocześnie dużych ilości innych produktów autokondensacji mocznika, przy czym szybkość dodawanego zraszającego gazu obojętnego jest tak dobrana, aby można było szybko usuwać z masy reakcyjnej wydzielający się jako produkt uboczny amoniak.

7. Sposób według zastrz. 6 znamienno tym, że mieszaninę początkowo ogrzewa się w temperaturze 160—185°C.

8. Sposób według zastrz. 6 lub 7 znamienno tym, że mieszaninę ogrzewa się do momentu, aż zawartość biuretu w masie reakcyjnej wynosi 35—50% wagowych.

9. Sposób według zastrz. 6 znamienno tym, że temperaturę masy reakcyjnej obniża się do wartości 125—140°C i utrzymuje ją na tym poziomie tak długo, aż zawartość biuretu w masie wzrośnie do 55% wagowych.

10. Sposób według zastrz. 6 znamienno tym, że ogrzewanie początkowe mocznika prowadzi się w reaktorze z warstwą spływającą utrzymując w nim taką temperaturę aby wypływająca z reaktora masa reakcyjna miała temperaturę 180—240°C.

11. Sposób według zastrz. 10 znamienno tym, że reaktor utrzymuje się w takiej temperaturze aby temperatura wypływającej z niego masy reakcyjnej wynosiła 195—230°C.

12. Sposób według zastrz. 10 lub 11 znamienno tym, że szybkość doprowadzania mocznika do reaktora wynosi 2,7—9 kg/godz./cm obwodu reaktora.

13. Sposób według zastrz. 12 znamienno tym, że szybkość doprowadzania mocznika do reaktora wynosi 6,4—7,8 kg/godz./cm obwodu reaktora.

14. Sposób według zastrz. 1 znamienno tym, że stosuje się reagent mocznikowy otrzymany przez zmieszanie mocznika z ciekłym obojętnym nośnikiem, takim jak olej mineralny lub olej roślinny w stosunkach wagowych 90:10 — 10:90 i ogrzewanie mieszaniny w temperaturze 150—210°C przez okres 10 minut — 2 godzin, chłodzenie masy reakcyjnej do temperatury 120—135°C i utrzymywanie masy reakcyjnej w tej temperaturze tak długo, aż maksymalna zawartość biuretu w produkcie wyniesie 55% wagowych.

15. Sposób według zastrz. 14 znamienno tym, że początkowo mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 160—180°C.

16. Sposób według zastrz. 14 znamienno tym, że z mieszaniny poreakcyjnej usuwa się amoniak przez przedmuchiwanie jej gazem obojętnym.