



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

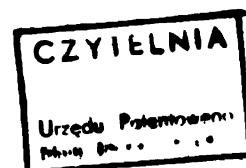
Zgłoszono: 80-08-27 (P. 226435)

Pierwszeństwo: 79-10-17 Włochy

Zgłoszenie ogłoszono: 81-04-24

Opis patentowy opublikowano: 1985 06 25

Int. Cl³ C07C 126/02



Twórcy wynalazku: Vincenzo Lagana, Francesco Saviano, Virginio Cavallanti

Uprawniony z patentu: Snamprogetti S.p.A., Mediolan (Włochy)

Sposób wytwarzania mocznika

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania mocznika z amoniaku i dwutlenku węgla.

Jak wiadomo, mocznik wytwarza się z amoniaku i dwutlenku węgla drogą bezpośredniej syntezy w reaktorze pracującym pod wysokim ciśnieniem (4,9—44,1 MPa) i w wysokiej temperaturze (170—220°C). Produkt reakcji, składający się z mocznika, karbaminianu amonowego i wody, opuszcza reaktor wraz ze stosowanym w nadmiarze amoniakiem i jest kierowany do rozkładacza, który pracuje pod ciśnieniem zasadniczo takim samym jak stosowane do syntezy. W tym wysokociśnieniowym rozkładaczu karbaminian zawarty w roztworze mocznika jest rozkładany na amoniak i dwutlenek węgla.

Amoniak i dwutlenek węgla otrzymane w wyniku rozkładu wprowadza się do wysokociśnieniowego skraplacza, pracującego pod ciśnieniem zasadniczo takim samym jak stosowane do syntezy.

W skraplaczu tym amoniak i dwutlenek węgla ulegają skropleniu, dając ponownie karbaminian amonowy, który zawraca się do reaktora do syntezy mocznika.

Roztwór mocznika pozbawiony znacznej ilości karbaminianu odprowadza się z wysokociśnieniowego rozkładacza i kieruje do drugiego rozkładacza, pracującego pod średnim ciśnieniem. W tym drugim rozkładaczu dalsza ilość karbaminianu ulega rozkładowi na amoniak i dwutlenek węgla, które to produkty skrapla się w skraplaczu pracującym pod ciśnieniem zasadniczo takim samym jak panujące

2

w średniociśnieniowym rozkładaczu. Pod określeniem „ciśnienie średnie” rozumie się tu ciśnienie 2,45—0,98 MPa, korzystnie 1,76 MPa. Skropleniu ulega przy tym główna część produktów dających się skraplać.

Ze skraplacza średniociśnieniowego strumień produktów skroplonych i nie skroplonych, omówiony poniżej dokładnie, jest podawany na kolumnę rektyfikacyjną, z której szczytu odprowadza się czysty amoniak i produkty nie ulegające skropleniu, podczas gdy z dna kolumny odprowadza się strumień węglanu amonowego i zawraca go do wysokociśnieniowego skraplacza karbaminianu. Amoniak odzyskiwany w procesie rektyfikacji również zawraca się do syntezy.

Składniki reakcji wprowadzane do reaktora zawierają pewną ilość zanieczyszczeń w postaci rozpuszczonych gazów, które pochodzą z urządzenia do wytwarzania amoniaku, jak również z urządzenia do wytwarzania CO₂. Gazy te zawierają głównie H₂, N₂, CO, CH₄, Ar i He. Poza tym, do urządzenia wytwarzania mocznika, a mianowicie do reaktora i do rozkładacza, wprowadza się pewną objętość powietrza lub tlenu, w celu zabezpieczenia rozkładacza, skraplacza i reaktora przed korodującym działaniem karbaminianu amonowego.

Wszystkie wyżej wymienione gazy nie ulegające skropleniu, zarówno te, które były zawarte w strumieniu świeżego CO₂ i amoniaku, jak i te, które wprowadza się w celu ochrony przed korozją, od-

prowadza się z urządzenia do wytwarzania mocznika i po usunięciu z nich amoniaku, stanowią mieszaninę wybuchową, a to z uwagi na zawartość tlenu, stosowanego dla wspomnianego wyżej uodpornienia na korozję.

Te gazy odlotowe zwykle odprowadza się, częściowo z wysokociśnieniowego skraplacza karbaminianu, a następnie korzystnie kieruje do pracującej pod średnim ciśnieniem kolumny rektyfikacyjnej, w celu odzyskania amoniaku, przy czym w tej kolumnie mieszają się one ze strumieniem dopływającym ze skraplacza karbaminianu, pracującego pod średnim ciśnieniem.

Z wspomnianej wyżej kolumny do odzyskiwania amoniaku amoniak odprowadza się u szczytu razem z tymi gazami i po skropleniu amoniaku gazy odprowadzane stanowią opisaną wyżej mieszaninę wybuchową. Jest rzeczą oczywistą, że strumień gazów nie skraplających się, mający właściwości wybuchowe, można także odprowadzać i z innych punktów urządzenia, ale to nie ma żadnego wpływu na problem wybuchowości.

W celu zapobiegania wybuchom takiej mieszaniny dotychczas postępuje się w ten sposób, że strumień gazów o właściwościach wybuchowych miesza się z taką obojętnością gazów niepalnych, aby uzyskać gazową mieszaninę nie mającą zdolności wybuchowej. Jest to jednak niekorzystne, gdyż powoduje równocześnie zmniejszanie zdolności tych gazów do spalania.

Obecnie stwierdzono, że skłonność do wybuchu mieszaniny gazów odprowadzanych z urządzeń do wytwarzania mocznika można usuwać bez rozcieńczania takiej mieszaniny gazami niepalnymi, a więc bez zmniejszania jej zdolności do spalania. Mianowicie, można to osiągnąć zgodnie z wynalazkiem wykorzystując strumienie z urządzenia do syntezy amoniaku, które zwykle jest na miejscu w zakładach wytwarzających mocznik.

Przy syntezie amoniaku są do dyspozycji w szczególności następujące strumienie.

1. Strumień gazu ziemnego, składający się głównie z metanu, kierowany do reformowania parą, w celu wytworzenia gazu do syntezy amoniaku.

2. Strumień gazu odpływającego z procesu reformowania parą, składający się głównie z H_2 , N_2 , CO i CO_2 .

3. Strumień gazu z procesu reformowania parą, ale po usunięciu z niego CO_2 .

4. Strumień azotu i wodoru nasycony amoniakiem i ewentualnie wodą, zawierający Ar , He i CH_4 , odprowadzany z urządzenia do wytwarzania amoniaku, w celu zapobieżenia zwiększeniu zawartości argonu, helu i metanu w strumieniu zawracanym do syntezy amoniaku.

Podane wyżej strumienie zwykle zawierają w stosunku objętościowym:

H_2 0,1—77%

N_2 0,1—29%

obojętne gazy ($CO + CO_2 + Ar + He$) 0,1—50%

CH_4 reszta do 100%.

Poza tym, w podanych wyżej strumieniach 2, 3 i 4 stosunek molowy wodoru do azotu zwykle wynosi od 2,5 do 3,3.

Wynalazek umożliwia eliminowanie zdolności wy-

buchowej gazu odprowadzanego z urządzenia do wytwarzania mocznika bez równoczesnego zmniejszania zdolności tego gazu do spalania.

Sposób ten polega na tym, że te odprowadzane gazy odlotowe miesza się z co najmniej jednym ze strumieni gazów, które są do dyspozycji w urządzeniach do syntezy amoniaku, i które w stosunku objętościowym zawierają 0,1—77% H_2 , 0,1—29% N_2 , 0,1—50% CO , i/lub CO_2 i/lub Ar i/lub He , zaś resztę do 100% objętościowych stanowi metan.

Jest faktem całkowicie nieoczekiwanym, że postępując zgodnie z wynalazkiem eliminuje się skłonność do wybuchu nie tylko przez zmianę składu mieszaniny, ale także, co jest szczególnie zaskakujące, przez zawężanie strefy wybuchowości. Postępując zgodnie z wynalazkiem można przeto nie tylko pozbawiać zdolności wybuchowej strumieni nie skraplających się gazów z urządzenia do wytwarzania mocznika, ale również umożliwiać wykorzystywanie tej mieszaniny jako paliwa gazowego w urządzeniu.

Na rysunku fig. 1 przedstawia uproszczony schemat fragmentu urządzenia do wytwarzania mocznika, a fig. 1 i fig. 3 przedstawiają wykresy z zaznaczeniem granic wybuchowości gazu.

Wynalazek zilustrowano w przykładzie.

Przykład. Proces prowadzi się stosując urządzenie do wytwarzania mocznika, którego fragment uwidocznił na fig. 1 Zakładając, że średnia zdolność produkcyjna tego urządzenia wynosi 1500 ton mocznika na dobę, objętość gazów rozpuszczonych w składnikach reakcji w ciągu 1 godziny 410 m³ w przeliczeniu na warunki normalne, a skład tych gazów w stosunku objętościowym jest następujący:

H_2	51,47%
N_2	40,73%
O_2	7,56%
CO	0,12%
CH_4	0,12%

Do wysokociśnieniowego rozkładacza wprowadza się w ciągu 1 godziny 333 Nm³ powietrza pasywowanego.

Wszystkie te gazy są uwalniane z roztworu reakcyjnego i odprowadzane z urządzenia u szczytu nie uwidocznionej na rysunku kolumny do rektyfikacji amoniaku, która pracuje pod ciśnieniem około 1,76 MPa.

Gazy te prowadzi się przewodem 12 do wymiennika 8 w celu skroplenia głównej części amoniaku, który oddziela się w rozdzielaczu 1 i odprowadza przewodem 9 do wykorzystania w innych częściach urządzenia. Nasycone amoniakiem gazy z rozdzielacza 1 mają temperaturę 35°C i skład ich oraz objętość w Nm³ w ciągu 1 godziny wynosi:

H_2	211,0
CH_4	0,5
CO	0,5
$N_2 + Ar$	430,0
O_2	101,0
NH_3	2977,0

Gazy te kieruje się przewodem 2 do absorbera 6, w którym amoniak jest odzyskiwany przez absorbowanie go w wodzie doprowadzanej przewodem 7. Po usunięciu amoniaku odprowadzającego przewo-

dem 10 otrzymuje się gazową mieszaninę, której skład w procentach objętościowych jest następujący: gazy palne 28,54% (w tym $H_2 = 28,40\%$, $CH_4 = 0,07\%$ i $CO = 0,07\%$)

$N_2 + Ar$	57,87%
O_2	13,59%

Jak widać z wykresu na fig. 2, punkt D, odpowiadający mieszaninie o podanym wyżej składzie, jest wewnątrz obszaru wybuchowości oznaczonego trójkątem, w którym A oznacza 100% tlenu, B oznacza 100% gazów obojętnych i C oznaczają 100% gazów palnych. Mieszanina taka jest więc wybuchowa.

Jeżeli, postępując zgodnie z wynalazkiem, gazy odprowadzane przewodem 2 zmieszają się w przewodzie 11 z gazami odprowadzanymi z obiegu syntezy amoniaku (produkcja amoniaku 865 ton/dobę), płynącymi przewodem 3, wówczas uzyska się przepływ gazu w ilości 7633 Nm³/godzinę, a skład tego gazu w procentach objętościowych jest następujący:

H_2	= 54,86%
CH_4	= 10,92%
N_2	= 21,94%
NH_3	= 12,28%
	100,00%

W ciągu 1 godziny przewodem 4 do absorbera 6 kieruje się gaz o następującym składzie i w następujących ilościach:

H_2	4398,0 Nm ³
CH_4	833,5 Nm ³
CO	0,5 Nm ³
$N_2 + Ar$	2105,0 Nm ³
O_2	101,0 Nm ³
NH_3	3914,0 Nm ³
	11352,0 Nm ³ /godzinę

Po usunięciu amoniaku gaz ten odprowadzany przewodem 5, ma następujący skład w procentach objętościowych:

H_2	59,14%
CH_4	11,21%
$N_2 + Ar$	28,30%
O_2	1,35%

Całkowita zawartość gazów palnych wynosi 70,35% objętościowych. Jak widać z wykresu na fig. 3, na którym symbole A, B i C mają takie samo znaczenie jak na fig. 2 punkt D odpowiadający mieszaninie gazów o wyżej podanym składzie leży daleko poza granicami określającymi wybuchowość gazu, a więc mieszanina taka nie jest wybuchowa.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania mocznika na drodze reakcji nadmiaru amoniaku z dwutlenkiem węgla w re-

aktorze pracującym pod ciśnieniem 4,9—44,1 MPa i w temperaturze 170—220°C, a następnie poddawanie produktu tej reakcji, składającego się z mocznika, karbaminianu amonowego, wody i nadmiaru amoniaku, procesowi rozkładu w rozkładaczu pracującym pod ciśnieniem praktycznie równym ciśnieniu w reaktorze do syntezy mocznika, przy czym karbaminian amonowy ulega rozkładowi na amoniak i dwutlenek węgla i amoniak skroplony pod tym ciśnieniem zawraca się do reaktora do syntezy, zaś roztwór mocznika oddzielony od głównej części karbaminianu amonowego wprowadza się do drugiego rozkładacza, pracującego pod ciśnieniem 2,45—0,98 MPa, w którym rozkłada się resztę karbaminianu amonowego i skrapla główną część produktów tego rozkładu, po czym skropliny te oraz pozostałe produkty nie skroplone, to jest wodór, azot, tlenek węgla, argon, hel i metan, stanowiące zanieczyszczenia amoniaku i dwutlenku węgla poddawanych procesowi syntezy, jak również tlen albo powietrze, wprowadzane do procesu w celu hamowania korozji urządzenia przez karbaminian amonowy, podaje się na kolumnę rektyfikacyjną, z której szczytu odprowadza się czysty amoniak i gazy obojętne, zaś z dna tej kolumny odprowadza się strumień wytworzonego węglanu amonowego, przy czym strumień ten zawraca się do skraplacza karbaminianu amonowego pracującego pod ciśnieniem równym ciśnieniu w reaktorze do syntezy mocznika, amoniak z frakcji szczytowej skrapla się, oddziela go od gazów obojętnych i zawraca do reaktora do syntezy, a obojętne gazy odprowadza się z procesu jako gazy odlotowe, **znamienny tym**, że odprowadzane gazy odlotowe mieszają się z co najmniej jednym strumieniem gazów z urządzenia do syntezy amoniaku, zawierających w stosunku objętościowym 0,1—77% H_2 , 0,1—29% N_2 , 0,1—50% CO i/albo CO_2 i/albo Ar i/albo He , przy czym resztę do 100% stanowi metan.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako strumień gazów z urządzenia do syntezy amoniaku stosuje się strumień gazu ziemnego, zawierający głównie metan.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako strumień gazów z urządzenia do syntezy amoniaku stosuje się strumień gazu z procesu reformowania metanu parą wodną, składający się głównie z H_2 , N_2 , CO i CO_2 .

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako strumień gazów z urządzenia do syntezy amoniaku stosuje się strumień gazu po procesie reformowania parą wodną i nie zawierający dwutlenku węgla.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako strumień gazów z urządzenia do syntezy amoniaku stosuje się nasycony amoniakiem i ewentualnie wodą strumień azotu i wodoru, zawierający Ar , He i CH_4 .

