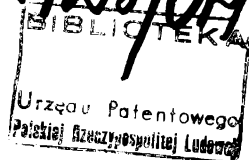


Opis wydano drukiem dnia 21 października 1963 r.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47625

Kl. 12 o, 17/03
Kl. internat. C 07 c

Stamicarbon N. V.

Heerlen, Holandia

Sposób wytwarzania mocznika z NH_3 i CO_2

Patent trwa od dnia 2 września 1961 r.

Pierwszeństwo: 5 września 1960 r. (Holandia)

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania mocznika z NH_3 i CO_2 .

Przy wytwarzaniu mocznika, zwykle postępuje się tak, że ciekły amoniak i dwutlenek węgla wprowadza się do autoklawu, w którym mieszaninę reakcyjną utrzymuje się pod ciśnieniem co najmniej 160 atm w temperaturze co najmniej 150 °C, przy czym reagują z sobą wyżej wymienione reagenty z wytworzeniem najpierw karbaminianu amonu. Następnie zachodzi przemiana karbaminianu z tworzeniem się mocznika i wody; ustala się — w zależności od temperatury i stosowanego ciśnienia, równowaga, w której przemiana wynosi 45–55 %. Równowagę tę można przesunąć w kierunku tworzenia się mocznika, doprowadzając nadmiar w stosunku do stechiometrycznej ilości w syntezie mocznika, amoniaku, innymi słowami, stosuje się podczas syntezy stosunek molowy NH_3 do CO_2 wyższy od 2.

Także na tej drodze nie osiągnano całkowitej

przemiany karbaminianu amonu w mocznik i wodę, a wychodząca z autoklawu do syntezy mieszanina poreakcyjna zawierała oprócz mocznika i wody zawsze jeszcze karbaminian amonowy i jeżeli stosunek molowy NH_3 do CO_2 wynosił więcej niż 2 — wolny NH_3 .

Jeżeli mieszaninę reakcyjną pozwoli się rozprężyć do odpowiednio niskiego ciśnienia, np. do 1 atm, to otrzymuje się oprócz około 75% -owego roztworu mocznika, gazową mieszaninę NH_3 i CO_2 .

Ponieważ bezpośrednie sprężenie z powrotem otrzymanej przy rozprężaniu gotowej mieszaniny NH_3 i CO_2 jest trudne technicznie do przeprowadzenia, ze względu na tworzenie się w niższych temperaturach stałego karbaminianu amonowego, zadawano się tym, że mieszaninę gazową ewentualnie po zaabsorbowaniu w wodzie przerabiano na siarczan amonu, azotan amonu, chlorek amonowy wraz z sodą. Należy wziąć pod uwagę, że w tego rodzaju spo-

sobie postępowania, właściwe wytwarzanie mocznika związane jest ze znacznym tworzeniem się innego, zawierającego azot związku.

Ażeby uniknąć tych niedogodności były różne propozycje, wszystkie jednak kończyły się na absorbowaniu mieszaniny gazów w tak małej ilości wody lub w tak małej ilości innego odpowiedniego rozpuszczalnika, aby w ten sposób otrzymany stężony roztwór ewentualnie zawieszinę, mógł być wprowadzony za pomocą pompy znowu do urządzenia do syntezy, nie wywierając zbyt szkodliwego wpływu na wydajność przemiany karbaminianu amonu w mocznik i wodę. W tego rodzaju postępowaniu trudność polega na tym, że z jednej strony pożądanym jest otrzymanie czystego roztworu mocznika, nie zawierającego NH_3 i CO_2 , co możliwe jest do osiągnięcia tylko przez rozprężanie mieszaniny reakcyjnej z syntezy mocznika do ciśnienia atmosferycznego lub nieco wyższego, z drugiej strony, ażeby wydzielony z mieszaniny reakcyjnej NH_3 i CO_2 , móc dobrze rozpuścić w małej ilości wody i otrzymać stężony roztwór karbaminianu amonu, trzeba operować ciśnieniem znacznie wyższym.

Trudność tę można usunąć w znany sposób, jeżeli mieszaninę reakcyjną z syntezy mocznikowej poddaje się rozprężaniu do kilkustopniowego ciśnienia, np. 2–3. Gazy, które przy każdym z tych stopni ciśnienia uwalniają się, kondensuje się, kondensat pochodzący z ostatniego stopnia ciśnienia stosuje się jako środek do kondensowania wydzielonych gazów, które pochodzą z jednego z następnych stopni ciśnienia i kondensat utworzony przy każdym stopniu ciśnienia stosuje się jako środek do kondensowania wydzielonych gazów, pochodzących z następnego stopnia ciśnienia. Pracując w ten sposób można odprowadzać z ostatniego stopnia ciśnienia roztwór mocznika wolny w przybliżeniu od NH_3 i CO_2 , a z naczynia do kondensacji z pierwszego stopnia ciśnienia stężony roztwór amoniakalny karbaminianu amonu lub jego zawieszinę, które znowu wprowadza się do autoklawu do syntezy mocznika. Odpowiednia do tego celu aparatura, składa się dla każdego stopnia ciśnienia z urządzenia, w którym ogrzewa się roztwór mocznika w celu utworzenia fazy ciekłej i fazy gazowej, z urządzenia do rozdzielania fazy ciekłej i gazowej i naczynia do kondensacji, w którym faza gazowa rozpuszcza się w kondensacie, przechodząc tu z następnego stopnia ciśnienia.

Wyżej opisany znany sposób postępowania

przedstawiony jest schematycznie na fig. 1 Fig. 1 pokazuje przebieg procesu przy stosowaniu dwustopniowego rozprężania mieszaniny reakcyjnej z syntezy mocznika, mianowicie do pierwszego, przy którym wychodzącą z autoklawu 1 pod ciśnieniem stosowanym przy syntezie mieszaninę reakcyjną za pomocą zaworu rozprężającego 2 rozpręża się do ciśnienia np. 18 ata, po czym ogrzewa się w podgrzewaczu 3, wreszcie otrzymaną przez ogrzewanie fazę gazową i ciekłą rozdziela się od siebie w rozdzielaczu 4. Oddzieloną fazę ciekłą za pomocą zaworu rozprężającego 9, rozpręża się do ciśnienia stosowanego jako drugi stopień ciśnienia np. 3 ata. Mieszaninę otrzymaną przy tym ciśnieniu, składającą się z cieczy i gazu przeprowadza się przez podgrzewacz 6, a następnie doprowadza do rozdzielacza 7, w którym oddziela się od siebie fazę ciekłą od gazowej. Tak otrzymaną fazę ciekłą w przybliżeniu wolną od NH_3 i CO_2 można odprowadzić przez zawór zamykający 12, ażeby następnie odparować w próżni w celu otrzymania kryształów mocznika.

Gazy, które ewentualnie odprowadza się z rozdzielaczy 4 i 7 kondensuje się w naczyniu do kondensacji 5 lub 8; utworzony kondensat w tym ostatnim wprowadza się za pomocą pompy 10 do naczynia do kondensacji 5, w którym utworzony kondensat, za pomocą pompy 11 doprowadza się znowu do naczynia reakcyjnego do syntezy mocznika. Poza tym przewodem 13 ewentualnie 14 doprowadza się NH_3 i CO_2 do naczynia reakcyjnego do syntezy mocznika. Do naczynia tego doprowadza się więc ostatecznie za pomocą tego układu stężony amoniakalny roztwór karbaminianu amonu. Chcąc osiągnąć dobrą wydajność przemiany, powinno w autoklawie znajdować się mało wody; utrzymuje się przeto w doprowadzonym znowu roztworze karbaminianu amonu możliwie niską zawartość wody.

Stwierdzono, że można to osiągnąć w prosty sposób, jeżeli zamiast natychmiastowego ogrzewania rozprężonej mieszaniny do wysokiej temperatury i rozdzielania fazy ciekłej od fazy gazowej, otrzymaną po rozprężeniu mieszaninę przeprowadzi się przez wstępny rozdzielacz, otrzymaną w nim fazę ciekłą ogrzeje się i utworzoną wskutek tego ogrzewania mieszaninę gazu i cieczy na nowo przeprowadzi się przez rozdzielacz cieczy. Zawartość wody w tak otrzymanych fazach gazowych jest bez porównania niższa, niż w przypadku, gdy stosuje się dotychczasową metodę, w której nie używa się wstępnego rozdzielacza.

Sposób według wynalazku przedstawiony jest schematycznie na fig. 2 i 3. Fig. 2 dotyczy sposobu, w którym przy ostatnim stopniu ciśnienia stosuje się wstępny rozdzielacz 70, fig. 3 — sposobu, w którym przy pierwszym stopniu ciśnienia stosuje się wstępny rozdzielacz 40, a w ostatnim — wstępny rozdzielacz 70. Pozostałe oznaczenia liczbowe mają to samo znaczenie jak na fig. 1.

Na fig. 2 i 3 wstępne rozdzielacze 40 i 70 są przedstawione jako zwykłe naczynia do rozdzielania, zaopatrzone w jeden otwór wylotowy dla cieczy w dolnej części naczynia i w otwór wylotowy dla gazu w górnej części naczynia na której znajduje się przewód doprowadzający mieszaninę cieczy i gazu. Można jednak stosować rozdzielacze cieczy od gazu o bardziej skomplikowanej budowie. Jako rozdzielacz wstępny, szczególnie odpowiednia jest kolumna do przemylwania (fig. 4).

Następujący przykład liczbowy wyjaśnia bliżej wynalazek.

Dajmy na to, w rozdzielaczu 4 temperatura wynosi 161 °C i ciśnienie 18 ata, wówczas po rozprężeniu za pomocą zaworu rozprężającego 9 do 3 ata tworzy się mieszanina o temperaturze 110 °C, wykazująca następujący skład:

16,8 mola mocznika
1,0 mol CO_2
7,3 mola NH_3
23,8 mola H_2O

Mieszaninę tę ogrzewa się w podgrzewaczu 6 do temperatury 132 °C, po czym przeprowadza do rozdzielacza 7. Roztwór mocznika odprowadzany z rozdzielacza 7 zawiera:

16,8 mola mocznika
— CO_2
1,0 mol NH_3
16,9 mola H_2O

Uchodząca z górnej części rozdzielacza 7 faza gazowa odpowiada następującemu składowi:

1,0 mol CO_2
6,3 mola NH_3
6,9 mola H_2O

Odprowadzana faza ciekła, gdy zostaje traktowana według schematu na fig. 2, odpowiada następującemu składowi:

16,8 mola mocznika
0,94 mola CO_2
3,3 mola NH_3
22,5 mola wody

prócz tego otrzymuje się fazę gazową, o składzie:

0,06 mola CO_2
4,0 mola NH_3
1,3 mola wody

Fazę ciekłą ogrzewa się w podgrzewaczu 6 do temperatury 132 °C i utworzoną przy tym ogrzewaniu mieszaninę doprowadza się do rozdzielacza 7, skąd odprowadza się fazę ciekłą, o następującym składzie:

16,8 mola mocznika
— CO_2
1,0 mola NH_3
19,0 mola H_2O

i fazę gazową, o składzie:

0,04 mola CO_2
2,2 mola NH_3
3,5 mola H_2O

Fazy gazowe łączy się razem i wprowadza do sprężarki 8.

Otrzymana przez połączenie według schematu na fig. 1 mieszanina gazów, składa się z:

1,0 mola CO_2
6,3 mola NH_3
6,9 mola H_2O

a według schematu na fig. 2 wykazuje następujący skład:

1,0 mal CO_2
6,3 mola NH_3
4,8 mola H_2O

co daje różnicę na mol CO_2 2,1 mola wody.

To zmniejszenie ilości wody prowadzi w naczyniu do kondensacji 8 do powstawania stężonych roztworów; przez to w naczyniu do kondensacji 5 tworzy się także jeszcze bardziej stężony roztwór, a więc do naczynia reakcyjnego do syntezy mocznika dopływa z powrotem również stężony roztwór karbaminianu amonu.

Roztwór karbaminianu amonu otrzymany wówczas, gdy prowadzi się proces według układu na fig. 1 zawiera np. 26,5% wody, podczas gdy zawartość wody, za pomocą zastosowanego przy drugim stopniu ciśnienia według fig. 2, wstępnego rozdzielacza obniżona jest do 25,1%. Gdy pracuje się ponadto ze wstępnym rozdzielaczem przy pierwszym stopniu ciśnienia, jak na fig. 3, to można obniżyć zawartość wody do 19,4%.

Wskutek zwiększonej wydajności przemiany w naczyniu reakcyjnym do syntezy mocznika jest także mniejsza ilość roztworu karbaminianu amonu, przez to powstaje możliwość stosowania mniejszych pomp, a ponadto przy ogrzewaniu rozprężonej mieszaniny gazów osiąga się oszczędność przez mniejszy nakład pary w obu

stopniach ciśnienia. Dajmy na to, ilość doprowadzanego z powrotem roztworu karbaminianu amonu wynosi 100 w przypadku fig. 1, w przypadku według fig. 2 wynosi 94, a według fig. 3 tylko 72. Liczby stosowanej tu pary wynoszą odpowiednio 100, 95 i 74.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania mocznika z NH_3 i CO_2 przy stosowaniu ciśnienia co najmniej 160 atm i temperatury co najmniej $150^\circ C$ z doprowadzaniem z powrotem do syntezy mocznika nieprzereagowanego NH_3 i CO_2 w postaci roztworu karbaminianu amonu, przy czym odprowadzaną z syntezy mocznika mieszaninę reakcyjną rozpręża się kilkustopniowo i otrzymuje w przybliżeniu wolny od NH_3 i CO_2 roztwór mocznika, wydzielone przy rozprężaniu NH_3 , CO_2 i H_2O kondensuje się do roztworu w taki

sposób, że utworzony przy niższym stopniu ciśnienia kondensat, stosuje się jako środek do kondensowania wydzielonych gazów, pochodzących z poprzedniego stopnia ciśnienia i utworzony przy pierwszym stopniu ciśnienia kondensat z powrotem doprowadza się do naczynia reakcyjnego do syntezy mocznika, znamienny tym, że otrzymaną przy rozprężaniu jedno- lub kilkustopniowym mieszaninę cieczy i gazu najpierw rozdziela się na fazę ciekłą i fazę gazową, następnie fazę ciekłą ogrzewa i tak otrzymaną ciepłą mieszaninę z cieczy i gazu, znowu rozdziela na fazę ciekłą i fazę gazową, po czym otrzymane przy tym rozdzielaniu gazy łączy się razem i kondensuje do roztworu.

Stamicarbon N.V.

Zastępca: mgr inż. Adolf Towpik
rzecznik patentowy

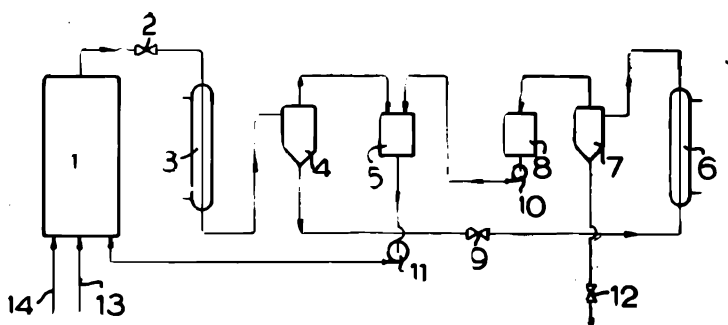


FIG. 1

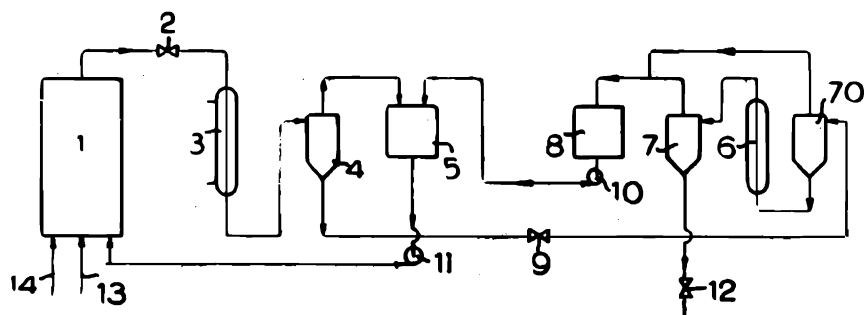


FIG.2

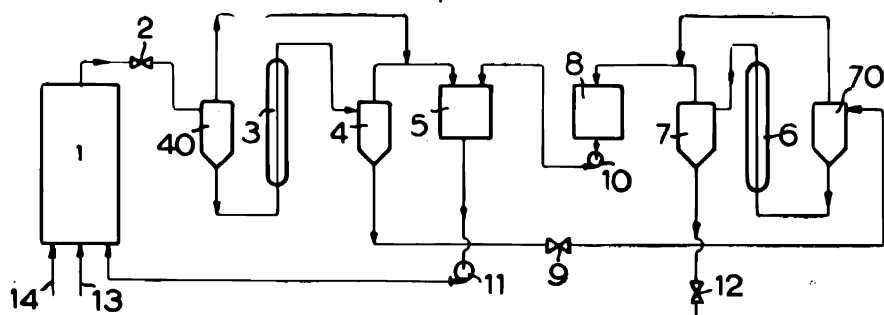


FIG.3

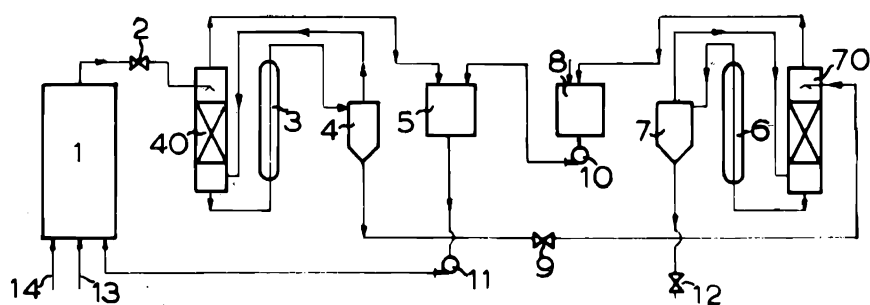


FIG. 4

1567. RSW „Prasa“, Kielce.

