

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

112 171

Patent dodatkowy
do patentu _____

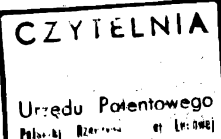
Zgłoszono: 05.10.77 (P. 201352)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 07.05.79

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1981

Int. Cl.² C07D 233 34



Twórcy wynalazku: Bronisław Szczepaniak, Edward Franczak, Krzysztof Budzyński,
Stefan Nikiel, Bogusław Więckiewicz, Stanisław Drygajło,
Hubert Furgoł

Uprawniony z patentu: Zakłady Azotowe „Kędzierzyn”,
Kędzierzyn-Koźle (Polska)

Sposób wytwarzania cykloetylenomocznika

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania cykloetylenomocznika z mocznika i etylenodwuaminy w środowisku wodnym w podwyższonej temperaturze z zagospodarowaniem gazów poreakcyjnych zawierających amoniak, etylenodwuaminę i jej pochodne oraz wodę.

Znane metody otrzymywania cykloetylenomocznika polegają w pierwszym etapie na reakcji etylenodwuaminy z mocznikiem w środowisku wodnym do aminoetylenomocznika i innych liniowych pochodnych oraz w drugim etapie do cykloetylenomocznika (opis patentowy polski nr 49405). Otrzymany cykloetylenomocznik w reakcji z formaliną tworzy wodne roztwory dwumetyloocykloetylenomocznika (opis patentowy polski nr 56816) szeroko stosowane do uszlachetniania wyrobów włókienniczych zawierających włókna celulozowe.

Podczas reakcji etylenodwuaminy i mocznika z utworzeniem kondensatu liniowego, a następnie cykloetylenomocznika, wydziela się amoniak w ilości dwóch moli na jeden mol przereagowanej etylenodwuaminy. Wysokie temperatury tej reakcji powodują, że wraz z amoniakiem i parą wodną odparowuje również etylenodwuamina w ilości 10—20% wagowych w stosunku do wydzielającego się amoniaku oraz w strumieniu gazów są porywane niewielkie ilości pochodnych etylenodwuaminy i mocznika. Tak duża zawartość etylenodwuaminy w gazach poreakcyjnych bardzo poważnie zwiększa koszty produkcji cykloetylenomocznika, jak również uniemożliwia wykorzystanie wydzielającego się amoniaku do zastosowań technicznych.

2

Tradycyjne metody wydzielania etylenodwuaminy z gazów poreakcyjnych polegające na wykraplaniu etylenodwuaminy, lub redestylowaniu mieszaniny gazowej nie są efektywne, gdyż pierwsza z nich nawet przy intensywnym chłodzeniu skraplacza pozwala odzyskać 40—50% porywanej etylenodwuaminy, druga zaś wymaga kosztownej i złożonej aparatury destylacyjnej.

Inny sposób odzysku etylenodwuaminy z gazów poreakcyjnych polegający na absorpcji etylenodwuaminy w wodnym roztworze mocznikowo-amoniakalnym (opis patentowy polski nr 81577) stwarza poważne trudności w stosowaniu z uwagi na intensywny rozkład mocznika w temperaturze powyżej 80°C. W efekcie rozkładu mocznika w obecności wody, powstaje amoniak i dwutlenek węgla, które po ochłodzeniu do temperatury poniżej 60°C krystalizują w aparaturze w postaci węglanu i karbaminianu amonu. Zjawisko to bardzo poważnie utrudnia prowadzenie procesu produkcyjnego i powoduje nieuzasadnione straty surowcowe.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie podanych strat i trudności w prowadzeniu procesu produkcyjnego.

Według wynalazku cykloetylenomocznik otrzymuje się przez reakcję etylenodwuaminy z mocznikiem w podwyższonej temperaturze, w środowisku wodnym z odzyskiwaniem etylenodwuaminy uchodzącej z gazami poreakcyjnymi. Gazy poreakcyjne powstają przy wytwarzaniu cykloetylenomocznika, zawierają przede wszystkim etylenodwuaminę, amoniak i parę wodną, przy czym zawartość etylenodwuaminy wynosi 10—20% wagowych w stosunku do amoniaku. Gazy te wprowadza się do

ciekłej etylenodwuaminy o temperaturze powyżej 11°C, korzystnie najniżej.

Proces absorpcji etylenodwuaminy prowadzi się do uzyskania w roztworze stosunku molowego etylenodwuaminy i wody jak 1—1,2 : 0,5—1, korzystnie 1,1 : 1. Celem zwiększenia efektywności absorpcji stosuje się korzystnie intensywne chłodzenie oraz mieszanie. W tych warunkach ulega absorpcji około 80% gazowej etylenodwuaminy, a amoniak opuszczający absorber, jakkolwiek zawiera jeszcze 3—5% wagowych etylenodwuaminy, może być stosowany do produkcji wody amoniakalnej przeznaczonej do celów technicznych.

Uzyskany roztwór absorpcyjny miesza się z mocznikiem tak, aby proporcja etylenodwuaminy wolnej i związanej, mocznika i wody wynosiła korzystnie 1—1,2 : 1 : 0,5—1 mola, najkorzystniej zaś 1,1 : 1 : 1 mola. Mieszaninę tą następnie poddaje się kondensacji do aminoetylenomocznika i jego liniowych polimerów, które w dalszej kolejności ulegają przemianie do cykloetylenomocznika.

Prowadząc sposób wytwarzania cykloetylenomocznika według wynalazku uzyskuje się prawie całkowity odzysk etylenodwuaminy uchodzącej z gazami poreakcyjnymi jak również uzyskuje się duże oczyszczenie amoniaku z etylenodwuaminy co z kolei pozwala użyć ten amoniak do produkcji wody amoniakalnej nadającej się do celów technicznych. Dodatkową korzyścią zagospodarowania etylenodwuaminy i wody amoniakalnej jest ochrona środowiska naturalnego.

Przykład I. Gazy poreakcyjne przy otrzymywaniu cykloetylenomocznika wprowadza się do kolumny absorpcyjnej o wysokości 150 cm i średnicy 6 cm. Kolumna zaopatrzona jest w chłodzenie płaszczowe, termometr oraz chłodnicę zwrotną i jest napełniona ciekłą etylenodwuaminą w ilości 1500 ml. Po uruchomieniu chłodzenia przez rurkę szklaną sięgającą dna kolumny, wprowadza się gazy poreakcyjne zawierające 20% wagowych etylenodwuaminy w stosunku do amoniaku. Doprowadzenie gazów przerywa się z chwilą osiągnięcia w roztworze absorpcyjnym stosunku molowego etylenodwuaminy i wody 1,1 : 1. Amoniak wychodzący z kolumny zawiera około 4% wagowych etylenodwuaminy.

Roztwór absorpcyjny miesza się z mocznikiem tak, aby proporcja etylenodwuaminy, mocznika i wody wynosiła 1,1 : 1 : 1 mola, a następnie kondensuje się do cykloetylenomocznika zgodnie z opisem patentowym polskim nr 49405.

Przykład II. W absorberze o pojemności 1200 l, zaopatrzonym w węzownicę chłodzącą, szybko-obrotowe mieszadło turbinowe, termometr i chłodnicę zwrotną, umieszcza się 750 kg ciekłej etylenodwuaminy. Po uruchomieniu chłodzenia i mieszania, wprowadza się do absorbera przez rurę umieszczoną współosiowo na wale mieszadła, gazy poreakcyjne zawierające około 20% wagowych etylenodwuaminy w stosunku do amoniaku. Proces absorpcji prowadzi się w temperaturze 20—30°C do uzyskania w roztworze stosunku molowego etylenodwuaminy wolnej i związanej oraz wody 1,1 : 1.

Otrzymany roztwór miesza się z mocznikiem tak, aby stosunek molowy etylenodwuaminy i mocznik wynosił 1,1 : 1, a następnie przerabia się do cykloetylenomocznika znanymi metodami.

Amoniak opuszczający absorber zawiera 3—5% wagowych etylenodwuaminy, jest kierowany do kolumny wypełnionej pierścieniami Raschiga, gdzie jest absorbowany w wodzie. Otrzymana w ten sposób 25% woda amoniakalna zawiera około 1% etylenodwuaminy i może być z powodzeniem stosowana do celów technicznych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania cykloetylenomocznika przez reakcję etylenodwuaminy z mocznikiem, w podwyższonej temperaturze, w środowisku wodnym z wydzielaniem gazów poreakcyjnych zawierających przede wszystkim amoniak, etylenodwuaminę w ilości 10—20% wagowych w stosunku do amoniaku oraz parę wodną, **znamienny tym**, że gazy poreakcyjne absorbuje się w ciekłej etylenodwuaminie o temperaturze powyżej 11°C, korzystnie najniżej, do uzyskania stosunku molowego etylenodwuaminy i wody jak 1—1,2 : 0,5—1 a następnie uzyskany roztwór absorpcyjny miesza się z mocznikiem i prowadzi reakcję w znany sposób do utworzenia cykloetylenomocznika.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwór absorpcyjny miesza się z mocznikiem tak, aby stosunek molowy etylenodwuaminy wolnej i związanej, mocznika i wody wynosił 1—1,2 : 1 : 0,5—1.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że podczas absorpcji prowadzi się chłodzenie oraz mieszanie.