

(19)



(10) **LT 3607 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patent numeris: **3607**

(51) Int. Cl.⁵: **C07C 273/04**
B01J 12/00

(21) Paraiškos numeris: **IP996**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 09 17**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1995 04 25**

(45) Patent paskelbimo data: **1995 12 27**

(60) SU duomenys: **SU 5001892, 1991 10 04**

(31, 32, 33) Prioritetas: **03216/90, 1990 10 05, CH**

(72) Išradėjas:

Giorgio Pagani, IT

(73) Patent savininkas:

UREA CASALE S.A., Via Sorengo 7, 6900 Lugano-Besso, CH

(74) Patentinis patikėtinis:

**Marius Jakulis-Jason, 3, A.A.A.Baltic Service Company,
Rūdninkų g. 18/2-12, 2001 Vilnius, LT**

(54) Pavadinimas:

**Karbamido gamybos etapais būdas ir jo panaudojimas taip pat
veikiančiose gamyklose**

(57) Referatas:

Išradime aprašomas karbamido gamybos būdas, amoniakui (NH₃) ir anglies dioksidui (CO₂) reguojant bent vienoje reakcijos erdvėje aukštuose slėgiuose bei temperatūrose ir grąžinant į ciklą bent dalį nesureagavusių produktų, gautų grąžinimo į ciklą sekcijoje, besiskiriantis tuo, kad ji sudaro a) sintezės reakcija tarp labai grynų reagentų; b) sintezės reakcija tarp mažiau grynų reagentų, kurie grąžinami į ciklą taip vadinamos grąžinimo į ciklą sekcijos.

Atitinkamas naujas įrenginys apima reaktorių (R1) su didele išeiga ('tiesiasrovis'), reaktorių (R2) su mažesne išeiga ir rekuperacijos ir grąžinimo į ciklą sekcija.

Šio būdo panaudojimas anksčiau egzistavusiuose įrenginiuose reikalauja jų papildymo paprastu didelės išėigos reaktoriais ir reagentų pumpavimo į sintezės veikimo sąlygas mechanizmu.

Šis išradimas skirtas pramoninės karbamido sintezės būdui, amoniakui ir anglies dioksidui reaguojant bent vienoje reakcijos erdvėje aukštame slėgyje bei temperatūroje ir grąžinant į ciklą bent dalį nesureagavusių produktų.

Išradimas taip pat skirtas šio būdo panaudojumams žinomose sistemose, tuo pagerinant karbamido išeigą ir sumažinant energijos suvartojimą.

Nauji arba modifikuoti įrenginiai, gaunami įgyvendinat aukščiau minėtą būdą ir pritaikant jį jau egzistuojančioms sistemoms, įeina į šio išradimo sritį.

Yra žinomi keli būdų, sistemų ir įrenginių tipai karbamido pramoninei sintezei iš NH_3 (su pertekliumi) ir CO_2 , sugrąžinant į ciklą po desorbcijos.

Vienas iš labiausiai žinomų karbamido gamybos būdų pagrįstas izobarinės desorbcijos su sintezės reaktoriumi (desorbcija su NH_3 , savidesorbcija) technologija (Snamprogetti) (Fig. 1), (žiūrėti Italijos patentinę paraišką 20129A/90, pr. 1990 04 24).

Desorbatoriuje (S) didelė dalis karbamato, esančio karbamido tirpale, išeinančiame iš reaktoriaus (R), ir dalis esančio laisvo NH_3 yra desorbuojama ir grąžinama į reaktoriaus ciklą, kol karbamido tirpalo (SU), ateinančio iš desorbatoriaus, sudėtyje yra santykinai mažai liekamojo CO_2 (5 - 7 svorio %) ir santykinai daug NH_3 (22 - 25 svorio %). Šis tirpalas (SU) yra veikiamas vidutinio slėgio fazėje (SMP), kur jis distiliuojamas 18 - 20 bar slėgyje ir gauti garai siunčiami į rektifikacijos koloną (CR), įgalinančią gauti pirmiausia labai gryną NH_3 (NEP), paskui karbamato tirpalą (SC).

Labai grynas NH_3 po kondensacijos jungiasi su maitinančiu NH_3 (NA) bei išpumpuojamas (siurblys P) į reaktorių R, ir tas pats atliekama su karbamato tirpalu (siurblys P').

Pagrindinės izobarinės desorbcijos proceso (Snamprogetti) techninės charakteristikos gali būti reziumuotos taip:

- sintezės slėgis	~150 bar
- NH_3/CO_2 mol reaktoriuje	~3,2 - 3,4
- $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ mol reaktoriuje	~0,6 - 0,7
- reaktoriaus temperatūra	190°C
- išeiga	~62 - 63 %
- garų suvartojimas	~900 kg/MT karbamido

Tarp kitų būdų su NH_3 grąžinimu į ciklą, plačiai naudotų anksčiau, galima paminėti žinomus firmos Toyo Engineering Ltd. būdus, sutrumpintai žymimus TRC - TRC - I (Visiškas grąžinimas į ciklą C, Pagerintas TRC), besiskiriantį NH_3/CO_2 santykiu re-

aktoriuje, kuris lygus 4 - 4,5 mol, NH_3 atskyrimu 18 - 20 bar slėgyje, kuris vyksta geriau negu angstesniu būdu (Snamprogetti), ir izobarinės desorbcijos nebuvimu.

Neseniai buvo sukurti kiti būdai taip vadinamų desorbcinių procesų reaktoriuje išeigos su įprastomis 55 - 65% iki 70-75 % reikšmėmis padidinimui (Snamprogetti NH_3 savidesorbcija ir Stamicarbon CO_2 desorbcija), aprūpinant tuo pačiu aukščiau minėtus didelės išeigos reaktorius izobariniais vamzdiniais.

Taip pat žinomi tokie būdai, kaip firmos Montedison "IDR" (Izobarinis dvigubas grįžimas į ciklą) ir firmos Toyo Engineering Ltd. "ACES".

Aukščiau paminėtuose būduose "IDR" ir "ACES", naudojančiuose didelius santykius NH_3/CO_2 reaktoriuje su didele išeiga, visi nesureagavę reagentai, įskaitant didelį NH_3 perteklių, yra sugrąžinami į ciklą reaktoriuje karbamato tirpalo pavidalo (atskiro NH_3 sugrąžinimo į ciklą neegzistuoja) (žiūrėti JAV patentu Nr.4670588 aprašymą).

Be jokios abejonės, šiais būdais gaunamos geresnės išeigos, lyginant su pačiais pirmaisiais būdais, bet šie pranašumai yra pasiekiami sudėtingai ir tam reikalingi sudėtingos konstrukcijos įrengimai.

Be to, šių būdų trūkumas yra tas, kad tenka adsorbuoti nesureagavusius produktus aukštoje temperatūroje, esant realiam pavojui, kad sunkiai gautas karbamidas gali suskilti.

Pirmas šio išradimo tikslas yra pateikti būdą, neturintį aukščiau minėtų trūkumų, t.y. pateikti tokį būdą, kuris lengvai veiktų, gaunant dideles išeigas ir suvartojant nedaug energijos.

Kitas šio išradimo tikslas yra šio būdo panaudojimas įprastose naudojamose sistemose, jau turinčiose grąžinimo į ciklą

sekcijas amoniakui (arba jos yra pritaikytos prie naujos amoniako grąžinimo į ciklą sekcijos), gaunant bendrą karbamido transformavimo sintezės sekcijoje išėigą, lygią arba didesnę už tą, kuri gaunama jau žinomais būdais "IDR", "ACES" ir t.t.

Tolesnis šio išradimo tikslas yra sukurti paprastus ir efektyvius įrengimus (naujus arba modifikuotus), gaunamus panaudojant minėtą būdą.

Šie ir kiti tikslai yra pasiekiami būdu pagal šį išradimą, besiskiriančiu tuo, kad jį sudaro: a) sintezės reakcija tarp labai grynų reagentų; b) sintezės reakcija tarp mažiau grynų reagentų, grąžintų į ciklą iš rekuperacijos sekcijos.

Kitos šio būdo charakteristikos bus aiškiau parodytos šio išradimo apibrėžties 2-9 punktuose.

Šio būdo panaudojimas įprastose sistemose su amoniako grąžinimu į ciklą apibūdinamas paprastu sistemų papildymu vienu didelės išėigos reaktoriumi, taip pat ir pridėjimu mechanizmų papildomam reagentų pumpavimui į sintezės a) darbo sąlygas.

Įrenginys (iš dalies nenaujas) būdo pagal šį išradimą įgyvendinimui yra apibūdinamas bent jau pirmu reaktoriumi (R1) su didelėm išėigom (HY), į kuri paduodamas šviežias CO_2 ir NH_3 iš išorės bei labai grynas NH_3 iš rekuperacijos sekcijos; antru reaktoriumi (R2), lygiagrečiu pirmajam, su mažesne išėiga, negu pirmojo reaktoriaus, į kuri paduodami reagentai iš rekuperacijos mišinio; ir reagentų iš reakcijos mišinių, gautų iš pirmo ir antro reaktoriaus, rekuperacijos sistema arba sekcija.

Šio išradimo pranašumai geriau matyti schemoje Fig. 2, kur pateiktas išradimo įgyvendinimo variantas, kuriam teikiama pirmenybė.

Fig. 2 pateiktas paprastas ir efektyvus, todėl naudingas, būdas pagal šį išradimą įgyvendinimo forma, pasižyminti esminėmis konceptualiomis savybėmis.

Šis būdas schemiškai gali būti pavaizduotas kaip susidedantis iš trijų sekcijų - dviejų reakcijos sekcijų S1 ir S2 su diferencine išeiga ir paskutine grąžinimo į ciklą sekcija SE-RI (S3). S1 sudaro reaktorių R1, į kurį paduodami tik (arba daugiausia tik) grynai reagentai CO_2 (1 linija), ir NH_3 (2 linija). Kadangi čia gaunami tik labai grynai reagentai, R1 yra betarpiškai laikomas didelės išeigos reaktoriumi (HY).

Reakcijos produktų mišinys M1 reaktoriuje R1 (HY), sudarytas daugiausia iš karbamido U1, karbamato tirpalo SC1 ir nesureagavusių junginių UN1 (iš principo NH_3 , paduodamo su pertekliumi iš 2' linijos), yra paduodamas iš 3 linijos į grąžinimo sekciją SE-RI, į kurią per 4 liniją paduodamas tas pats produktų iš reakcijos antrajame reaktoriuje R2 mišinys M2, ir šis mišinys susideda iš karbamido U2, karbamato tirpalo SC2 ir nesureagavusių junginių UN2 (iš principo NH_3 , paduodamo su pertekliumi). Iš nurodytos grąžinimo sekcijos SE-RI išeina trys srautai: 1) 5 linijoje - visas karbamidas (U), gautas iš dalinių karbamidų (U1) ir (U2), gautų atitinkamai reaktoriuose R1 ir R2; 2) 6 linijoje - labai grynas amoniakas NEP, kuris pagal išradimą grąžinamas į ciklą vėl tik į reaktorių R1 kartu su NH_3 , paduodamu iš išorės (2' linija), ir NEP (6) grynumas yra iš esmės suderinamas su pastarojo (NA); 3) 7 linijoje - vandeninis išeikantis produktas SC = Eff. ($\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 + \text{CO}_2$), t.y. mišinys, susidedantis iš vandeninio karbamato tirpalo ir NH_3 su pertekliumi.

Būdinga, kad pastarasis vandeninis srautas (SC), kuriame daug mažesnio grynumo NH_3 ir kuriame yra CO_2 , yra grąžinamas per

7 liniją tik į reaktorių R2, kurio, gaunančio mažesnio grynumo reagentus, negu tie, kurie gaunami reaktoriuje R1, išeiga yra vidutinė (MY), t.y. mažesnė, negu R1 (HY).

Reaktoriuje R2 yra gaunamas šviežias CO_2 iš 1 maitinimo 1' linijoje ir pagaliau papildomoas kiekis šviežio NH_3 2'' linijoje.

Būdo pagal šį išradimą panaudojimas įprastoms sistemoms su atskiru NH_3 grąžinimu į ciklą, siekiant iš esmės pagerinti parametrus, turi ypatingą reikšmę.

Kaip išradimo apimtį neapribojantį pavyzdį Fig. 3 pateikiame panaudojimą Snamprogetti NH_3 savidesorbcijos būde.

Toks būdas, kaip ir daugelis karbamido gamybos būdų, dabar naudojamų pramoniniu mastu, yra visiško grąžinimo į ciklą tipo, kas reiškia, kad nesusireagavę NH_3 ir CO_2 , išeinantys iš reaktoriaus (arba iš izobarinio desorbtoriaus), yra grąžinami į reaktorių vandeninio tirpalo pavidlo. Sugrąžinto H_2O buvimas reaktoriuje sumažina karbamido išeigą ir pablogina produktyvumą ir ekonomiškumą. Iš kitos pusės, yra žinoma, kad paduodant į sintezės reaktorių vien grynus reagentus (NH_3 ir CO_2), galima gauti labai dideles išeigas. Pvz., pagal būdą, žinomą kaip "Vulcan" (dabar jo atsisakyta), yra pasiekiami tokie rezultatai:

- NH_3/CO_2 reaktoriuje	4,5
- $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ reaktoriuje	0
- P	400 bar
- T	215°C
- išeiga	80 %
- reaktoriaus tūris	0,05 m ³ /teoriškai sauso karbamido

Reikia pastebėti, kad aukščiau nurodytos reikšmės buvo pasiektos (ir dar gali būti pasiektos) per eilę metų pramoniniu mastu sintezės reaktoriuje, išsklotame cirkonių prieš koroziją. Šios sistemos buvo atsisakyta, kadangi liekamųjų reagentų, netransformuotų reaktoriuje, rekuperacija buvo sudėtinga, naudojanti selektyvų cheminį atskyrimą, kad būtų gautas labai grynas NH_3 grąžinimui į ciklą reaktoriuje.

Pagal šį išradimą (žr. Fig. 3) atskirto amoniako (NEP) perteklius Snamprogetti būdo (arba būdų Toyo TRC ir TRC-I) grąžinimo sekcijose kartu su paduodamu šviežiu amoniaku (NA) yra paduodamas (NA+NEP) į reaktorių R1 su labai didele išeiga, kuris yra tipo "tiesiasrovis", pavyzdžiui, "Vulkan" tipo, dirbančio virš 300 bar slėgyje, kai temperatūra aukštesnė, negu 190°C , kur jis transformuojamas į karbamidą kartu su šviežio CO_2 (CA) dalimi, paduodama stochiometrinio kiekiu, kuris reikalingas, norint pasiekti pageidaujamą santykį NH_3/CO_2 daugiau, negu 4, dabar turint įprastą reaktorių (R2), numatyta Snamprogetti schemoje (veikiančio slėgyje, mažesniame negu 300 bar ir temperatūroje, žemesnėje arba lygioje 190°C), kurio funkcija yra transformuoti į karbamidą tik į ciklą grąžinamą karbamatą (SC) kartu su likusia šviežio CO_2 dalimi (CA'), paduodama į minėtą reaktorių tokiu kiekiu, kad santykis NH_3/CO_2 būtų palaimomas mažesnis už 4.

Tinkamesniame šio išradimo būdo įgyvendinimo variante naujas įrenginys reagentų transformacijai į karbamidą su labai didelėmis išeigomis apima du lygiagrečius reaktorius, iš kurių pirmas dirba pagal principą "tiesiasrovis" (be grąžinimo į ciklą) aukštame slėgyje (nuo 250 iki 450 bar), esant $200 - 220^{\circ}\text{C}$ temperatūrai, paduodant į jį amoniaką ir gryną CO_2 , o antrasis dirba žemesniame, pavyzdžiui, 130 - 200 bar, slėgyje

ir žemesnėse temperatūrose, pavyzdžiui, 180 - 200°C (geriau, jei žemesnėje negu 190°C), ir jis sujungtas su bendra grąžinimo į ciklą sistema, todėl dirba, paduodant dalį šviežių reagentų, nesiunčiamų į pirmą reaktorių, ir rekuperuojant visą bendros grąžinimo sistemos reciklą.

Geriau, kai karbamido tirpalas (SU), išeinantis iš reaktoriaus (R1), yra išplečiamas separatoriuje (SEP), veikiančiame reaktoriaus (R2) slėgyje, ir susidarantys momentinio išgaravimo garai (VF) paduodami į reaktorių (R2), tuo tarpu momentinis karbamido tirpalas (SUF) siunčiamas į sekciją su vidutiniu slėgiu (SMP) nesureagavusių medžiagų (NH_3 ir CO_2) rekuperacijai.

Su šia sistema aukščiau paminėtuose reaktoriuose (atitinkamai R1 ir R2) pasiekiamos tokios tikslinio produkto (karbamido) išeigos: pirmajame daugiau negu 75 - 85 %, o antrajame - 60 - 70 %. Todėl bendra išeiga yra labai didelė ir priklauso nuo optimalaus pakrovimo paskirstymo tarp dviejų reaktorių.

Kaip ir tikėtasi, būdo pagal šį išradimą pranašumas yra tas, kad jis gali būti patogiai panaudotas gauti naujus gamybos įrenginius su didele išeiga bei mažu energijos suvartojimu ir pagerinti karbamido gavimo su atskiru NH_3 reciklu būdus, pavyzdžiui, Snamprogetti tipo (Fig.3) arba Toyo Engineering Ltd.

Kaip jau minėta, įrenginys, modernizuotas panaudojant šį išradimą, žinomose sistemose apibūdinamas vieno reaktoriaus R1 su didele išeiga ir mechanizmų reagentų padavimui į geresnes veikimo sąlygas R1, palyginus su senuoju reaktoriumi R2, pridėjimu.

Naujas išradimas realizuojamas pagal būdo schemą, pavaizduotą Fig. 2.

Išradimo pranašumą iliustruoja toliau pateikiamas pavyzdys.

1 PAVYZDYS

Toliau pateikiamas pavyzdys, naudojantis Snamprogetti (žr. Fig. 3 schemą) būdą: labai gryno NH_3 reciklas (NEP), kuris perpumpuojamas į reaktorių, yra stochiometrinis NH_3 paduodamas kiekis (NA), padaugintas iš 0,4 (*).

(*) Reikia pažymėti, kad Snamprogetti įrenginiuose labai gryno NH_3 grąžinimas į ciklą gali svyruoti nuo 0,3 iki 0,5 kartų paduodamo kiekio ir daugiau, tuo tarpu šiame pavyzdyje, visiškai neribojančiame išradimo, buvo pasirinkta vidutinė reikšmė - 0,4.

Kaip siūloma šiame išradime, paduodami sumarinį NH_3 kiekį (NA+NEP) į lygiagretų reaktorių R1 (didelio efektyvumo lygiagretus transformatorius HY), kurio tipas - "tiesiasrovis", turime:

- turimas NH_3 : $\sim 1,4 \times 570 = 798 \text{ kg/t karbamido} = 46,94 \text{ kmol/t karbamido}$
- NH_3/CO_2 : $4,5 \text{ mol}$
- būtinas CO_2 : $\frac{46,94}{4,5} = 10,43 \text{ kmol/t} = 459 \text{ kg/t}$
- $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$: 0

Su 80% išeiga CO_2 pavertus karbamidu, gaunama:

$$459 \times 367,2 \text{ kg/t} = 367,2 \frac{60}{44} = 500 \text{ kg karbamido/t karbamido.}$$

Taigi, reaktoriuje R1, t.y. didelės išeigos sąlygose, galima gaminti maždaug 50% karbamido.

Todėl Snamprogetti įrenginys su lygiagrečiu didelės išeigos reaktoriumi veiks su vidutine išeiga, lygia apytikriai

$\frac{63 + 80}{2} = 71,5 \%$, ir garų suvartojimas dėl šios priežasties bus žymiai sumažintas (500 - 600 kg/t karbamido, palyginus su įprasta 900 kg/t reikšme).

Išradimas yra tinkamas visiems šiems variantams ir modifikacijoms, kurios, būdamos lengvai prieinamos specialistui, laikomos įeinančiomis į šio išradimo apimtį.

Vertėtų paminėti, kad JAV patente Nr. 4670588 aprašytas būdas su dviem reakcijos zonomis arba reaktoriais, išdėstytais nuosekliai, tačiau jo esmė visiškai skiriasi nuo šio išradimo.

Taip pat būde "IDR" galima panaudoti reaktorių su dviem izobarinėmis zonomis, išdėstytomis nuosekliai, veikiančius su skirtingais reagentų molių santykiais.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Karbamido gamybos būdas, amoniakui ir anglies dioksidui reaguojant bent vienoje reakcijos erdvėje aukštame slėgyje bei temperatūroje ir grąžinant į ciklą bent dalį nesureagavusių produktų, gaunamų rekuperacijos sekcijoje, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad į jį įeina: a) sintezės reakcija tarp labai grynų reagentų ir b) sintezės reakcija tarp mažiau grynų reagentų, grąžinamų į ciklą aukščiau minėtos rekuperacijos sekcijos (rekuperacijos mišinys).
2. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad sintezė a) vykdoma, sudarant sąlygas paduotam iš išorės šviežiam CO_2 reaguoti su NH_3 , taip pat paduotam iš išorės ir apjungtu su amoniaku (labai grynu NH_3), kurio grynumas suderinamas (su šviežio NH_3 grynumu) ir kuris ateina iš rekuperacijos sekcijos.
3. Būdas pagal 2 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad reakcijos a) išeiga yra didelė ir ja gaunama nuo 80 iki 20 % bendro karbamido kiekio.
4. Būdas pagal 3 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad b) vykdoma, sudarant sąlygas reagentams, esantiems rekuperacijos mišinyje, reaguoti.
5. Būdas pagal 4 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad šviežias CO_2 ir šviežias NH_3 yra taip pat paduodami sintezei b) .
6. Būdas pagal 4 ir 5 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad sintezės b) išeiga yra mažesnė ir jo gaunama nuo 20 iki

80 % bendro karbamido kiekio.

7. Būdas pagal bent vieną iš 1 - 3 punktą, b e s i s k i t i a n -
t i s tuo, kad sintezė a) vykdoma iš esmės be vandens grąži -
nimo į ciklą.
8. Būdas pagal 1 - 7 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo,
kad sintezė a) yra vykdoma 250 - 450 bar, geriau apie 400 bar
slėgyje ir 200 - 230°C, geriau 210 - 220°C temperatūroje.
9. Būdas pagal 1 - 8 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo,
kad sintezė b) vykdoma 130 - 200 bar slėgyje ir 180 - 200°C
temperatūroje.
10. Įrenginys būdo pagal 1 - 9 punktus realizavimui, b e s i s k i -
r i a n t i s tuo, kad jis susideda bent iš: pirmo didelės iš-
gos reaktoriaus (R1), į kurį paduodami švieži $\text{CO}_2 + \text{NH}_3$ iš išo-
rės kartu su rekuperuotu labai grynu NH_3 ; antro reaktoriaus
(R2), lygiagrečio pirmajam (R1), kurio išeiga mažesnė už pirmo-
jo reaktoriaus, be to, į antrąjį reaktorių paduodami reagentai
iš rekuperacijos mišinio; ir reakcijos mišinių, gautų iš aukš-
čiau minėtų pirmo ir antro reaktorių, rekuperacijos sistemos
arba sekcijos.
11. Būdo pagal 1 - 10 punktus panaudojimas anksčiau egzistavusiuo-
se įrenginiuose su labai gryno amoniako grąžinimo į ciklą sek-
cijomis, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad juos papildo
paprastu didelės išeigos reaktoriumi ir reagentų pumpavimo į
sintezės a) veikimo sąlygas mechanizmu.

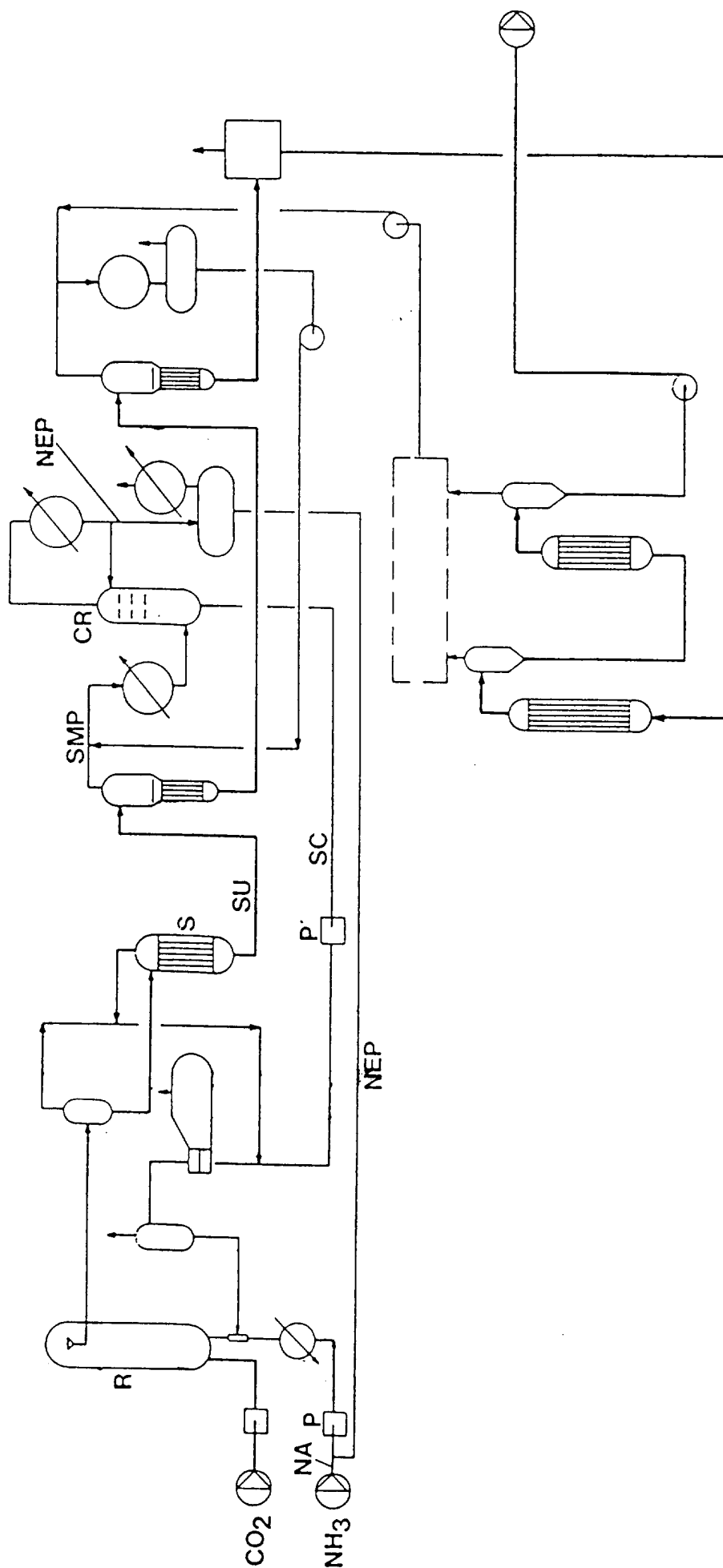


Fig. 1

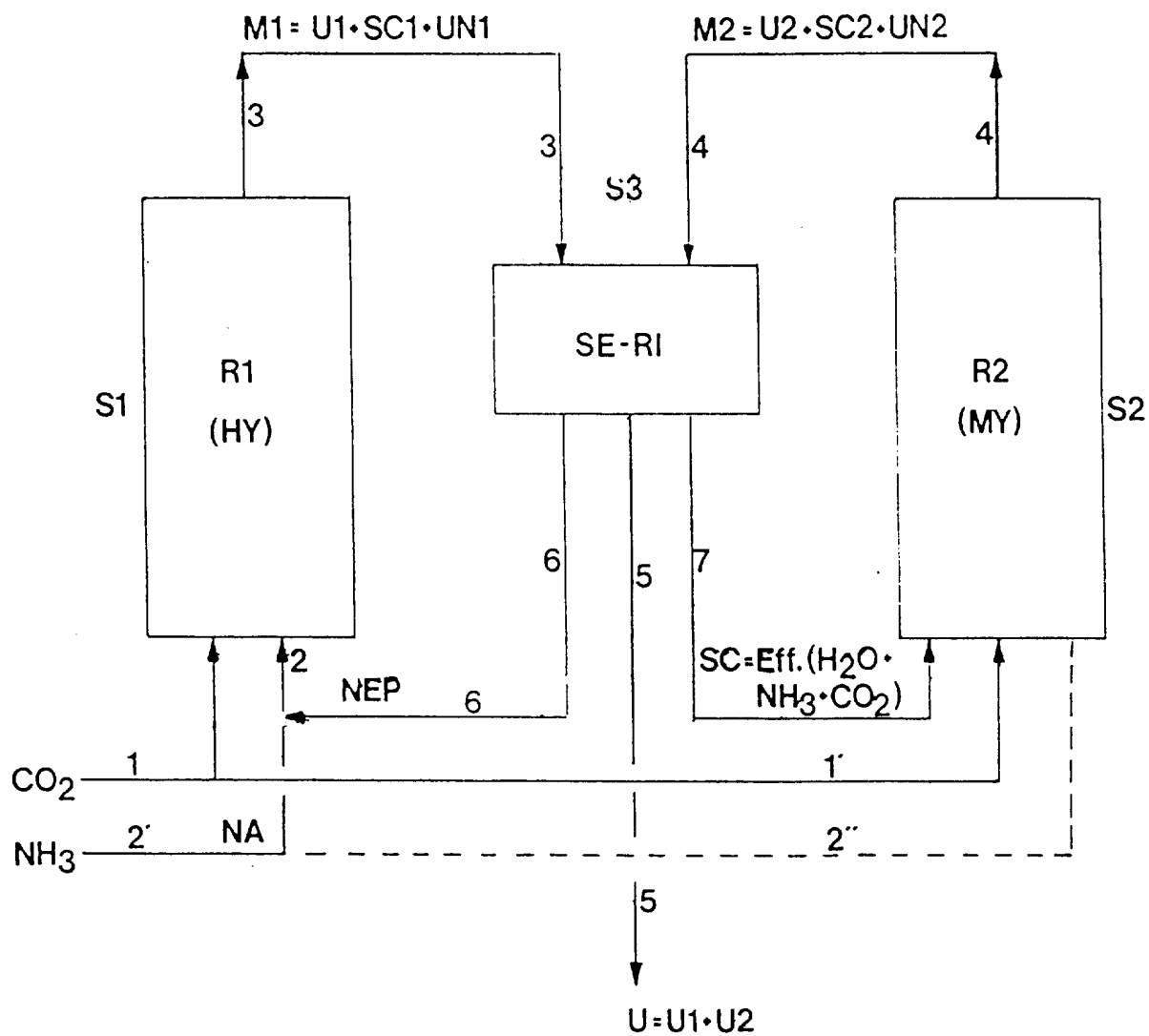


Fig. 2

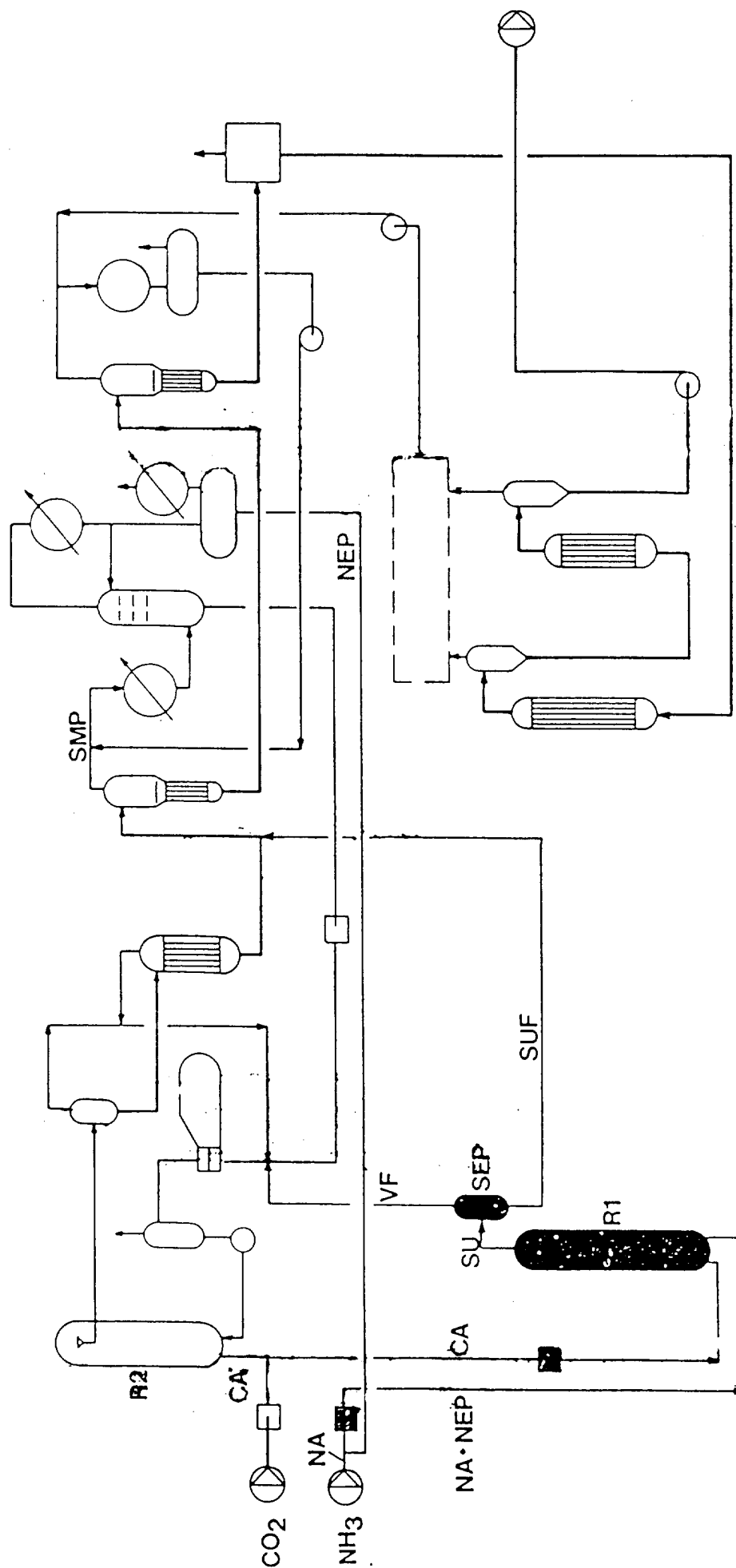


Fig. 3