



УКРАЇНА

(19) UA (11) 75900 (13) C2
(51) МПК (2006)
C07C 273/16 (2006.01)
B01D 53/18
B01D 53/54

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ОЧИЩЕННЯ ВІДХІДНИХ ГАЗІВ ПРИ ОДЕРЖАННІ СЕЧОВИНИ

1

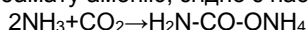
(21) 2003065170
(22) 23.11.2001
(24) 15.06.2006
(86) PCT/NL01/00854, 23.11.2001
(31) 1016797
(32) 05.12.2000
(33) NL
(46) 15.06.2006, Бюл. № 6, 2006 р.
(72) Міссен Йозеф Хуберт, NL, Йонкерс Кіс, NL
(73) ДСМ ІП АССЕТС Б.В., NL
(56) EP, 0891968, A1, 20.01.1999
RU, 2127257, C1, 10.03.1999
(57) 1. Спосіб очищення відхідних газів при одержанні сечовини, який відрізняється тим, що відхідні гази з установки для одержання сечовини, які виділяють практично при атмосферному тиску, стискають за допомогою ежектора, який приводять в дію відхідним газом зі стадії синтезу при високому тиску, і подають в абсорбер середнього тиску.
2. Спосіб за п.1, який відрізняється тим, що тиск

2

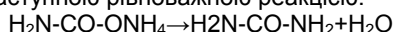
відхідних газів, які виділяють практично при атмосферному тиску, підвищують на 0,15-2МПа.
3. Спосіб за п.2, який відрізняється тим, що тиск відхідних газів, які виділяють, практично при атмосферному тиску, підвищують на 0,2-0,5МПа.
4. Спосіб удосконалення і оптимізації існуючих установок синтезу сечовини шляхом підвищення тиску газів, які відходять з абсорбера, що працює практично при атмосферному тиску, за допомогою ежектора, який приводять в дію газом, який відходить зі стадії синтезу сечовини і подачі вказаних газів в абсорбер середнього тиску.
5. Спосіб за п.4, який відрізняється тим, що тиск газів, які відходять з абсорбера, що працює практично при атмосферному тиску, підвищують на 0,15-2МПа.
6. Спосіб за п.4, який відрізняється тим, що тиск газів, які відходять з абсорбера, що працює практично при атмосферному тиску, підвищують на 0,2-0,5МПа.

Винахід відноситься до способу одержання сечовини з аміаку та діоксиду вуглецю.

Сечовина може бути одержана введенням надлишкової кількості аміаку спільно з діоксидом вуглецю в зону синтезу при прийнятному тиску (наприклад, 12-40МПа) та прийнятій температурі (наприклад, 160°C-250°C), з первісним утворенням карбамату амонію, згідно з наступною реакцією:



Наступна дегідратація одержаного карбамата амонію призводить до одержання сечовини згідно з наступною рівноважною реакцією:



Теоретично досяжна конверсія аміаку та діоксиду вуглецю в сечовину визначається термодинамічним положенням рівноваги та залежить, наприклад, від співвідношення NH_3/CO_2 (співвідношення N/C), співвідношення $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ та температури.

При перетворенні аміаку та діоксиду вуглецю в

сечовину, продукт, який одержують в реакторі синтезу являє собою розчин, який головним чином містить сечовину, воду, карбамат амонію, та аміак, що не прореагував.

Окрім згаданого розчину, який містить сечовину, в зоні синтезу може утворюватись газова суміш відома як синтез-газ, яка складається з аміаку, що не прореагував та діоксиду вуглецю, а також інертних газів. Походження присутніх в суміші інертних газів може бути пов'язане з використанням системи за допомогою якої, з метою підвищення корозійної стійкості, в установку вводять повітря. Інертні газоподібні компоненти можуть потрапляти в зону синтезу разом з сировиною (NH_3 і CO_2). Аміак та діоксид вуглецю видаляють з синтез-газу і краще, повертають в зону синтезу.

Зона синтезу може включати окремі зони для утворення карбамату амонію та сечовини. Однак ці зони можуть бути поєднані в одному апараті. Синтез може здійснюватись в одному або двох

(13) C2

(11) 75900

(19) UA

реакторах. У випадку застосування двох реакторів, в першому з них може використовуватись практично свіжа сировина, а в другому - матеріали повністю або частково рециркульовані зі стадії виділення сечовини.

Перетворення карбамату амонію в сечовину та воду може здійснюватись в результаті забезпечення досить тривалого часу перебування реакційної суміші в реакторі синтезу. Час перебування зазвичай становить більше 10 хвилин, краще, більше 20 хвилин. Час перебування в зоні реакції не повинен перевищувати 3 годин, краще 1 години.

На практиці використовуються різні способи одержання сечовини. Раніше сечовину одержували в традиційних установках високого тиску, які в кінці 1960 року були замінені процесами які проводились в так званих установках випарювання сечовини.

Традиційні установки високого тиску для синтезу сечовини являють собою апарати, в яких розклад карбамату амонію, який не перетворився в сечовину і витиснення надлишку аміаку здійснюється при суттєво більш низькому тиску, ніж тиск в реакторі синтезу. В традиційній установці високого тиску для синтезу сечовини, реактор синтезу зазвичай працює при температурі 180°C-250°C і тиску 15-40МПа. В традиційній установці високого тиску, після розширення, дисоціації та конденсації при тиску 1,5-10МПа, вихідні матеріали, які не перетворились на сечовину, повертаються на стадію синтезу сечовини у вигляді потоку карбамату амонію. Крім цього, в традиційній установці синтезу сечовини при високому тиску, аміак і діоксид вуглецю подаються безпосередньо в реактор синтезу. Співвідношення N/C при синтезі сечовини в традиційній установці високого тиску приймає значення в інтервалі 3-5.

Спочатку такі традиційні установки синтезу сечовини призначались для проведення так званого "Once-Through" (одноразового) процесу. Аміак, який не прореагував нейтралізували кислотою (наприклад, азотною кислотою) і перетворювали в солі амонію (наприклад, в нітрат амонію). Прошло небагато часу і такі традиційні одноразові процеси були замінені на загально прийняті процеси з рециркуляцією сировини в яких аміак, що не прореагував і діоксид вуглецю рециркулюють в реактор синтезу у вигляді потоків карбамату амонію. В секції регенерації аміак, який не прореагував, і діоксид вуглецю видаляють з реакційного розчину, одержаного в реакторі синтезу, причому в ході цього процесу виділяють водний розчин сечовини. Далі, водний розчин сечовини перетворюють в сечовину в секції випарювання в результаті випарювання води при пониженому тиску. Іноді суміш води з сечовиною розділяють за допомогою кристалізаційних способів.

Установка випарювання сечовини являє собою апарат, в якому розклад карбамату амонію, який не перетворили в сечовину, і витискання надлишкової кількості аміаку, здійснюють, головним чином, при тиску, практично рівному тиску в реакторі синтезу.

Розклад/витиснення проводиться в зоні випарювання з додаванням відпарювального газу або без нього. В процесі випарювання діоксид вуглецю

і/або аміак можуть використовуватись як газоподібний поглинач перед подаванням вказаних компонентів в реактор синтезу. Операція випарювання здійснюється в отпарній колоні, установлений після реактора синтезу; в ній розчин сечовини, який виходить з реактора синтезу відпарюється за допомогою газоподібного поглинача з підведенням тепла. На цій стадії також можна використовувати процес термічного випарювання. Під термічним випарюванням мається на увазі, що карбонат амонію підлягає розкладанню (розкладають), а діоксид вуглецю і аміак, які присутні в системі, видаляються з розчину сечовини виключно в результаті підведення тепла. Відпарювання також може здійснюватись в дві та більше стадій. У відомому способі, після першої, чисто термічної стадії здійснюють стадію випарювання в CO₂ з підведенням додаткової кількості тепла. Газовий потік, що містить аміак і діоксид вуглецю, який виходить з отпарної колоні, повертають в реактор, в деяких випадках використовуючи для цього конденсатор високого тиску для карбамата. Відпарювання розчину сечовини за допомогою відпарювального агента може відбуватись в декількох отпарних колонах.

Реактор синтезу в установці відпарювання сечовини працює при температурі 160°C-240°C, краще 170°C-220°C. Тиск в реакторі синтезу становить 12-21МПа, краще 12,5-19,5МПа. Співвідношення N/C в зоні синтезу установки відпарювання сечовини становить 2,5-4.

Часто застосовуваним втіленням одержання сечовини способом випарювання є Stamicarbon процес відпарювання за допомогою CO₂, описаний [в European Chemical News, Urea Supplement, 17 січня 1969р., с.17-20]. Більша частина газової суміші одержаної при операції відпарювання, конденсується і поглинається разом з аміаком, необхідним для процесу, в конденсаторі карбамату, що працює при високому тиску, після чого потік карбамата амонію, що утворився, повертається в зону синтезу для одержання сечовини.

Карбаматний конденсатор високого тиску може бути спроектований, наприклад, аналогічно заглибленому конденсатору, описаному [в NL-A-8400839]. Заглиблений конденсатор може розташовуватись вертикально або горизонтально. Однак найкраще проводити конденсацію в горизонтальному заглибленому конденсаторі (так званий зливний конденсатор, [см., наприклад, Nitrogen №222, Липень-Серпень 1996, с.29-31]), оскільки в порівнянні з конденсаторами інших конструкцій, в такому конденсаторі забезпечується найбільший час перебування рідини. Це призводить до утворення підвищеної кількості сечовини, що підвищує температуру кипіння, через що збільшується різниця температур між сечовинавмісним розчином карбамата амонію і охолоджуванним середовищем, та забезпечується покращена теплопередача.

Після відпарювання тиск упареного розчину сечовини знижується до низького значення на стадії регенерації сечовини, і розчин концентрують випарюванням, після чого сечовину виділяють, а потік карбамата амонію низького тиску рециркулюють в секцію синтезу. В залежності від природи процесу, цей карбонат амонію може регенеруватись в одній або багатьох технологічних стадіях,

які здійснюють при різному тиску.

В ході процесу синтезу сечовини в різних місцях установки, як побічний продукт, утворюються відхідні гази. Відхідними газами, в основному, є інертні речовини, забруднені аміаком і діоксидом вуглецю, причому інертні компоненти скидають в атмосферу. Перед видаленням з установки, такі відхідні гази необхідно звільнювати, головним чином, від аміаку. Відхідні гази часто очищують на стадії поглинання в абсорбері, в якому проводиться видалення аміаку з відхідних газів за допомогою такого підходящого розчинника аміаку, як вода або слабо-аміачний технологічний конденсат, причому тепло, яке виділяється може відводитись за допомогою теплообмінників. Відхідні гази утворюються при різному тиску. Аміак з відхідних газів бажано абсорбувати при якомога більшому тиску.

Так, наприклад, в процесі випарювання Stamicarbon CO₂, газовий потік з реактора, тобто синтез-газ, промивають в скруббері при високому тиску (>10МПа) з використанням розчину карбамата амонію, одержаного в секції низького тиску. В скруббері високого тиску утворюється потік карбамата амонію, який зазвичай подають в конденсатор високого тиску, і несконденсований потік відхідних газів. Перед скиданням в атмосферу, відхідні гази з скруббера високого тиску очищують від остаточного аміаку шляхом проведення стадії поглинання в абсорбері, який працює при середньому тиску. Термін "при середньому тиску" відноситься до тисків порядку 0,3-0,6МПа.

Інші приклади очистки відхідних газів з використання стадії поглинання. Включають "процес автовипарювання", описаний [в Uhlmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, т.А27, с.346-348, 1996], в якому гази, які виходять з секції високого тиску також промивають в абсорбері середнього тиску. Аналогічно, в процесі ACES, описаному [Uhlmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, т.А27, с.348-349, 1996], відхідні гази, які містять несконденсовані компоненти, подані зі скруббера високого тиску на стадію розкладу при середньому тиску, промивають в абсорбері, який працює при середньому тиску.

Згідно з сучасним рівнем техніки, відхідні гази з секції високого тиску попадають в абсорбер середнього тиску через регульовальні клапани. Серйозним недоліком такого процесу є втрати потенційно регенерованої енергії.

Крім цього, на всіх установках синтезу сечовини, газові потоки, які містять аміак виводяться при значно нижчих тисках, наприклад, при 0,1-0,3МПа, але в основному, при атмосферному тиску. Прикладом цього може бути відхідний газ із зони конденсації випарної секції. В випарній секції розчин сечовини конденсують випарюванням при зниженому тиску, і в ході цього процесу утворюється потік парів води, забруднений аміаком, придатні до конденсації компоненти якого конденсують в конденсаторі. Однак відхідний газ, що залишився, все ще містить аміак. Як інші приклади можна відмітити відхідний газ з резервуарів для зберігання водних розчинів аміаку або сечовини при атмосферному тиску, відхідний газ або з просіювального обладнання і центрифуг в кристалізаційних секціях установки синтезу сечовини і та ін. Недоліком та-

ких потоків є їх низький тиск (наприклад, атмосферний), оскільки низький тиск є несприятливим для процесів поглинання.

Виходячи з економічних і екологічних міркувань, існує потреба в очистці аміаквмісних потоків низького тиску від аміаку перед їх викидом в атмосферу. В цьому випадку абсорбція таким підходящим розчинником, як вода або слабокожухний аміачний водний розчин, також є підходящим технологічним прийомом очистки. Таке поглинання зазвичай проводять в абсорбері, який працює при низькому тиску, і операція може бути додатково оптимізована в результаті прямого або непрямого охолодження за допомогою теплообмінних пристроїв. Використаний термін "при низькому тиску" відноситься до тисків в інтервалі 0,1-0,3МПа, але головним чином, до атмосферного тиску.

Було встановлено, що відмічені недоліки можуть бути усунені в результаті підвищення тиску відхідних газів з установки синтезу сечовини при атмосферному тиску за допомогою ежектора, який приводиться в дію газом, що відходить з секції синтезу при високому тиску і подачі указаних відхідних газів в абсорбер середнього тиску. Тиск газів, які виходять при практично атмосферному тиску підвищують на 0,15-2МПа, краще 0,2-0,5МПа.

Енергія розширення відхідних газів високого тиску в даному випадку утилізується в ежекторі в результаті втягування і стиснення відхідних газів низького тиску. Внаслідок цього, відхідні гази низького тиску відходять при підвищеному тиску, що сприяє поглинанню аміаку розчинником. Таким чином, знижуються загальна втрата аміаку в установці синтезу сечовини.

Крім цього, перевага способу даного винаходу полягає в тому, що відхідні гази, які подаються на дві стадії абсорбції, поєднують один з одним, внаслідок чого абсорбція здійснюється в одній ділянці обладнання, що знижує інвестиції в установку синтезу сечовини.

Окрім цього, спосіб даного винаходу у вищій мірі придатний для покращення і оптимізації експлуатаційних характеристик установок синтезу сечовини, в результаті підвищення тиску відхідних газів з абсорбера, який працює, практично, при атмосферному тиску з допомогою ежектора, що приводиться в дію газом, який відходить з секції синтезу, і подачі указаних відхідних газів в абсорбер середнього тиску. Тиск відхідних газів з абсорбера, що працює при практично атмосферному тиску, в даному випадку, підвищується на 0,15-2МПа, краще 0,2-0,5МПа.

Даний винахід може застосовуватись в усіх існуючих процесах синтезу сечовини, як традиційних процесах синтезу сечовини, так і в процесах її випарювання, оскільки в усіх таких процесах потоки відхідних газів мають різний тиск, відбуваються необов'язкові втрати енергії і погано здійснюється абсорбція.

Прикладами традиційних процесів синтезу сечовини, в яких може використовуватись даний винахід, можуть бути так званий "однократний" (once-through) процес, традиційний "рисайклінг" процес і процес з рециркуляцією тепла.

Прикладами процесів випарювання сечовини, в яких може використовуватись даний винахід,

можуть бути CO₂ Strip Process (процес CO₂ упарювання), Ammonia Strip Process (процес упарювання в аміаку), процес автовипарювання, ACES процес (Advanced process for cost and energy saving), IDR процес (Isobaric-Double-Recycle) і HEC процес.

Даний винахід ілюструється наступним прикладом.

Приклад

Гази, які відходять з установки синтезу сечовини потужністю 15MT в день при атмосферному тиску стискали за допомогою ежектора, що приводиться в дію синтез-газом, внаслідок чого стиснутий газ поглиналися в абсорбері, який працює при тиску 0,4МПа. В результаті зникає необхідність у використанні абсорбера атмосферного тиску. В установці, що розглядається, є два пункти виходу: один, зв'язаний з абсорбером, який працює при тиску 0,4МПа, та інший - з абсорбером атмосферного тиску. В результаті використання даного винаходу один пункт емісії усувається.

Спосіб проводиться при наступних умовах:

Синтез - газ як рушійна сила для ежектора:

Швидкість потоку: 1429 кілограм на годину

Тиск: 14МПа

Температура: 112°C

Газ, який стискається(раніше подаваємий в абсорбер атмосферного тиску):

Швидкість потоку: 807 кілограм на годину

Тиск: атмосферний Температура: 114°C

Газ, стиснений ежектором на вході в абсорбер, який працює під тиском 0,4МПа:

Швидкість потоку: 2636 кілограм на годину

Тиск: 0,4Мпа

Температура: 106°C

Установлено, що в результаті застосування даного винаходу втрати аміаку з указаної конкретної точки випуску склали 2,45кг/год.

Втрати аміаку в установці продуктивністю 1500MT на добу з двома точками випуску складають 4,2кг/год.