

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **025490**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2016.12.30

(51) Int. Cl. *C07C 273/04* (2006.01)

(21) Номер заявки
201290781

(22) Дата подачи заявки
2010.02.12

(54) **СПОСОБ УДАЛЕНИЯ АММИАКА В СЕКЦИИ ФОРМОВАНИЯ МОЧЕВИНЫ**

(43) **2013.02.28**

(56) US-A-3191916
JP-A-62042736

(86) PCT/NL2010/050069

(87) WO 2011/099844 2011.08.18

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
СТАМИКАРБОН Б.В. (NL)

(72) Изобретатель:
**Элиассон Йоханна, Эрикссон Илва,
Хольмстрем Давид, Хультенберг
П. Кристиан, Карлссон Ханс Т.,
Нильссон Филип, Ояла Фрида (SE),
Ван Ден Тилларт Йохан Альберт Арно
(NL)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Описан способ удаления аммиака из отходящих газов в секции формования установки по производству мочевины. Способ включает контакт отходящих газов с твердым адсорбентом, способным физически адсорбировать аммиак, в частности с активированным углем или цеолитом. Затем твердый адсорбент, содержащий адсорбированный на нем аммиак, отделяют от газа и регенерируют, растворяя аммиак в экстракционной жидкости, предпочтительно воде. После отделения воды из твердого адсорбента последний снова применяется в процессе.

B1

025490

025490
B1

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к области удаления аммиака из отходящих газов в секции формования установки по производству мочевины. В частности, изобретение относится к снижению непрерывного выделения аммиака, образованного в такой секции формования агрегата мочевины.

Уровень техники в области изобретения

Мочевину получают из аммиака и диоксида углерода. Современное производство мочевины включает относительно чистые процессы, с особенно низкой эмиссией аммиака и пыли карбамида. Однако помимо химического синтеза мочевины производство мочевины на промышленном масштабе требует, чтобы мочевина находилась в подходящей твердой, гранулированной форме. С этой целью производство мочевины включает завершающую стадию формования, на которой расплав мочевины приводят в желаемую форму макрочастиц, обычно включающую любое из приллирования, гранулирования и таблетирования.

Раньше наиболее распространенным способом было приллирование, когда расплав мочевины распределяют в грануляционной башне, и капли застывают по мере их падения. Однако часто желательнее, чтобы конечный продукт имел больший диаметр и более высокое сопротивление раздавливанию, чем получается в методе приллирования. Эти недостатки привели к развитию метода гранулирования в псевдооживленном слое, где расплав мочевины распыляется на гранулы, которые увеличиваются в размере в ходе процесса. До инжектирования в гранулятор добавляется формальдегид, чтобы предотвратить комкование и придать прочность конечному продукту.

Воздух, который выходит из секции формования, содержит пыль карбамида и аммиак. Последний образуется, в частности, в результате нежелательных побочных реакций на стадии формования, а именно из-за образования биурета, т.е. димеризации мочевины, с выделением аммиака. Другой побочной реакцией, которая может иметь место, является гидролиз мочевины, снова с выделением аммиака. Таким образом, несмотря на относительно чистый характер синтеза мочевины, промышленное производство мочевины неизбежно сопровождается образованием аммиака. Этот аммиак обычно выделяется через отходящие газы секции формования установки мочевины.

Ввиду возрастающей потребности в производстве мочевины и ввиду повышающихся законодательных и экологических требований к сокращению уровня эмиссии аммиака желательнее предотвращать выделение аммиака, в частности выделяемого на стадии формования мочевины, или удалять его. Это особенно сложно, так как количества отходящих газов (в основном воздуха) огромны, а концентрация аммиака низкая. Типичный поток воздуха составляет порядка $750000 \text{ Нм}^3/\text{ч}$. При этом типичная концентрация аммиака в нем равна $100 \text{ мг}/\text{Нм}^3$.

Относительно низкая концентрация аммиака означает, что отходящие газы секции формования установки по производству мочевины не приведут сами по себе к удалению аммиака такими обычными методами, как мокрое газоотделение. Напротив, уровнем техники в данной области является удаление аммиака с помощью кислоты. Хотя это приводит к очень эффективному удалению аммиака, это имеет серьезный недостаток в том, что приводит к побочному продукту, а именно соответствующей аммониевой соли. Эта соль сама требует удаления, т.е. проблема эмиссии фактически меняется на другую проблему химических отходов.

Поэтому желательно дать способ, каким можно было бы удалить аммиак из отходящих газов секции формования установки по производству мочевины, не вызывая образования нового побочного продукта.

Известны другие способы удаления аммиака из газа. Ссылки на уровень техники включают следующее.

Helminen et al., *AIChE Journal* August 2000, Vol. 46, No.8, pages 1541-1555 дает сравнение адсорбентов и моделей изотерм для отделения аммиака адсорбцией. Helminen утверждает, что отделение аммиака от газа адсорбцией и его извлечение для повторного применения хорошо известно, но широко не применялось. В этом отношении упоминаются проблемы, связанные с селективностью, абсорбционной способностью и регенерируемостью адсорбентов. Указывается, что большинство применений адсорбентов относится к удалению аммиака из газовых потоков в процессах производства аммиака. Цеолит, оксид алюминия, силикагель и активированный уголь упоминаются как применяемые для этой цели. На основе этого Helminen представляет исследование того, какой из этих адсорбентов будет работать лучше. Считалось, что аммиак наиболее сильно адсорбируется на определенных цеолитах (13X и 4A). Однако суть исследований Helminen состоит в том, чтобы идентифицировать наилучшие модели для изучения изотерм адсорбции, и не предлагается никакого практического использования адсорбентов.

В документе WO 00/40324 описан способ разделения композиции газообразного аммиака и твердого адсорбента. В нем приводится несколько проблем, связанных с удалением аммиака из газовых потоков, обсуждается мокрое газозулавливание, включая поглощение в растворы кислот с образованием солей, как упоминалось выше, а также адсорбция на слое твердого адсорбента с регенерацией адсорбента. В последнем случае указывается проблема, что аммиак очень сильно адсорбируется на многих обычных адсорбентах, таких, как цеолиты, оксид алюминия и силикагель, что, как указывается, приводит к изотермам адсорбции, неблагоприятным для десорбции, делая регенерацию адсорбента сложной. Указыва-

ется, что дело обстоит по-другому в случае активированного угля, который можно регенерировать, просто снижая давление, но активированный уголь имеет плохую селективность и способность адсорбировать аммиак. Как решение в этой ссылке предлагается использовать твердый адсорбент, содержащий медь(I).

В работе Bernal et al., *Bioresource Technology* 43 (1993), 27-33 рассматриваются определенные цеолиты в качестве адсорбентов для аммиака и аммония. Эта ссылка слишком сфокусирована на подходящих изотермах адсорбции. Десорбция аммиака и регенерация адсорбента не рассматривалась.

Другой особенностью отходящих газов секции формования установки по производству мочевины является то, что они содержат не только аммиак, но также пыль карбамида. Было бы желательным разработать способ, который мог бы служить для удаления не только аммиака из отходящих газов, но также пыли карбамида.

Итак, желательно разработать способ удаления аммиака, в частности, из секции формования установки по производству мочевины. Кроме того, желательно, чтобы он не сопровождался образованием другого побочного продукта. Далее желательно, чтобы способ позволял также удалять пыль карбамида из отходящих газов.

Суть изобретения

Чтобы лучше осуществить одну или более из названных выше целей, изобретение, в одном его аспекте, дает способ удаления аммиака из отходящих газов секции формования установки по производству мочевины, включающий:

- (a) контакт отходящих газов с твердым адсорбентом, способным физически адсорбировать аммиак,
- (b) отделение твердого адсорбента с адсорбированным на нем аммиаком, от газа, и
- (c) регенерацию твердого адсорбента путем растворения аммиака в экстракционной жидкости, предпочтительно воде, и отделения жидкости от твердого адсорбента.

Изобретение, в другом аспекте, дает применение твердого адсорбента, способного физически адсорбировать аммиак, для удаления аммиака из отходящих газов секции формования установки по производству мочевины.

В еще одном аспекте изобретение относится к способу удаления аммиака и пыли карбамида из отходящих газов секции формования установки по производству мочевины, включающему контакт отходящих газов с твердым адсорбентом, способным физически адсорбировать аммиак, проведение этапа разделения газ/твердое на отходящих газах и регенерацию адсорбента растворением адсорбированного на нем аммиака в воде.

В следующем аспекте изобретение представляет способ получения мочевины, включающий реакцию аммиака и диоксида углерода в таких условиях, чтобы образовывалась мочевина, и проведение завершающего этапа формования расплава мочевины, чтобы получить гранулированную мочевину и отходящие газы, причем аммиак, а предпочтительно также пыль карбамида, удаляют из отходящих газов способом, содержащим указанные выше этапы (a) и (b).

Подробное описание изобретения

Общие соображения

Изобретение, в широком смысле, основано на разумном выборе твердых адсорбентов, способных физически адсорбировать аммиак, для удаления аммиака из отходящих газов секции формования установки по производству мочевины.

Хотя таким образом изобретение относится в широком смысле к адсорбции как таковой, следует понимать что предпочтительный, экономически жизнеспособный способ не останавливается на этапе адсорбции, но позволит, кроме того, регенерацию и повторное использование адсорбента и, возможно также, удаленного аммиака.

При выборе твердых адсорбентов для этой цели изобретение использует, в частности, утверждение, что оптимальный баланс между удалением аммиака адсорбцией и регенерируемостью адсорбента может быть достигнут на основе физической адсорбции (известной также как физисорбция).

Это не означает, особенно в случае таких высокоэффективных адсорбентов, как цеолиты, что аммиак не будет также более сильно адсорбироваться, а именно через химическую адсорбцию (хемосорбция, фактически химическое связывание). Однако в одном аспекте изобретение основано на признании того, что количество аммиака, адсорбированного в результате физической адсорбции, намного больше, чем количество хемосорбированного аммиака. Напротив, в отличие от обычных представлений в данной области, это заставило авторов изобретения постулировать, что если адсорбированный физически аммиак может десорбироваться, достаточная часть адсорбента фактически регенерируется.

Основываясь на утверждении выше, изобретение, в другом его аспекте, приводит к предотвращению нежелательных изотерм адсорбции на стадии десорбции. Согласно уровню техники, десорбцию пытались вызвать снятием давления, и/или высокотемпературной обработкой, и/или паром (в этом случае десорбцию должен вызывать особенно горячий пар, т.е. процесс снова управляется условиями по температуре и давлению). В настоящем изобретении десорбция проводится на основе растворимости аммиака в воде. Тот факт, что это не может удалить более сильно связанный, хемосорбированный аммиак, как неожиданно оказалось, не препятствует способности адсорбента к регенерации. Этим интуитивно не-

понятным способом настоящее изобретение обходит спорный в иных обстоятельствах выбор между адсорбционной способностью и регенерируемостью.

Таким образом, изобретение, в предпочтительном варианте реализации, дает способ удаления аммиака из отходящих газов секции формования установки по производству мочевины, включающий:

- (а) контакт отходящих газов с твердым адсорбентом, способным физически адсорбировать аммиак,
- (b) отделение твердого адсорбента с адсорбированным на нем аммиаком, от газа, и

(с) регенерацию твердого адсорбента путем растворения аммиака в экстракционной жидкости, предпочтительно воде, и отделения жидкости от твердого адсорбента.

Адсорбенты

В изобретении используются адсорбенты, которые способны физически адсорбировать аммиак. Это важно в том смысле, что целью, достигаемой изобретением, является предупредить образование дальнейших побочных продуктов и, таким образом, предотвратить образование продуктов химической реакции аммиака.

Адсорбенты, способные физически адсорбировать аммиак, в данной области известны и вполне доступны специалисту. Подходящие адсорбенты включают, без ограничений, цеолиты, оксиды алюминия, силикагель и активированный уголь.

Адсорбция маленьких молекул, как молекулы аммиака, достигается наилучшим образом, если поры адсорбента имеют такие же размеры. В отношении распределения пор по размерам для адсорбции аммиака предпочтительны цеолиты и активированный уголь.

В способе по изобретению адсорбент регенерируют путем растворения адсорбированного на нем аммиака в воде. В случае активированного угля предпочтительно в отношении этой регенерации использовать непропитанный углерод.

В цеолитах размер отверстий составляет от 3 до 8 Å, в зависимости от количества воды и типа катионов в порах. Адсорбционную способность цеолитов можно модифицировать разными способами, наиболее распространенными из которых являются ионный обмен и деалюминирование. Размер пор предпочтительно изменяют так, чтобы он подходил к диаметру молекулы желаемого адсорбата, т.е. аммиака. Это лучше всего осуществить ионным обменом, где катионы, захваченные в структуру, обмениваются на ионы другого размера. Одним примером является применение цеолита NaA (цеолит типа А с ионами натрия); при этом ионы натрия обмениваются на ионы кальция, чтобы увеличить размер отверстий, или ионы калия, чтобы уменьшить размер отверстий. Специалист хорошо знает об этих и других путях модификации размера пор заданного цеолита в соответствии с желаемый адсорбатом.

Правильные и относительно малые размеры отверстий делают цеолиты хорошо подходящими для адсорбции аммиака. Для удаления аммиака подходят также цеолиты типа А и X с высоким содержанием оксида алюминия благодаря их электростатическим взаимодействиям и большому дипольному моменту аммиака. Что касается потенциального влияния воды в цеолитах на катионные центры, то, так как она может блокировать поры, цеолиты предпочтительно дегидратировать перед адсорбцией. Цеолиты типа А и X являются наиболее подходящими цеолитами для адсорбции аммиака при температурах в интервале от 25 до 120°C. Адсорбцию аммиака можно усилить предварительной обработкой цеолита кислотой, так как тогда аммиак может присоединить протон до адсорбции аммиака, и тогда можно повысить адсорбцию аммиака на поверхности.

Как упоминалось выше, не исключается (не является нежелательным), если адсорбент, в дополнение к способности физически адсорбировать аммиак, связывает также аммиак путем химической адсорбции. В изобретении это не приводит к нежелательным побочным продуктам, так как адсорбент регенерируется после удаления физически адсорбированного аммиака, и таким образом используется повторно, независимо от того, присутствует ли все еще хемосорбированный аммиак.

Это особенно справедливо для цеолитов, которые способны сильно связывать аммиак, обнаруживая более сильное взаимодействие между поверхностью и аммиаком, чем в случае активированного угля. Поэтому согласно изобретению предпочтительны цеолиты. Более предпочтительно цеолит выбран из группы, состоящей из цеолита 4А и цеолита 13X, причем наиболее предпочтителен последний.

Адсорбент предпочтительно вводится в форме частиц, в частности, измельченных частиц, преимуществом чего являются их хорошие жидкотекучие свойства в газовом потоке. Специалист в данной области поймет, что подходящие размеры частиц будут меняться в зависимости от оборудования установки и разработки технологического процесса. Предпочтительные размеры частиц варьируются от 1 до 100 мкм. Эти диапазоны позволяют образование однородного фильтровального осадка на фильтровальной ткани в рукавном фильтре и дают хороший баланс между малыми частицами, которые желательны, чтобы обеспечить, что твердые частицы будут свободно течь/диспергироваться в газовом потоке, и крупными частицами, чтобы позволить удалить воду из твердых частиц, не проходя через установку водоотделения, и оказаться в жидком потоке.

Этап контакта

Способ по изобретению включает контакт идентифицированных выше отходящих газов с твердым адсорбентом. Этот этап может проводиться разными способами.

Можно также, например, использовать обычный метод адсорбции, такой как проведение газового

потока над неподвижным или псевдооживленным слоем адсорбента.

Предпочтительно адсорбент вводится в газовый поток в форме частиц.

Введение адсорбента в газовый поток в форме частиц является необычным способом работы, который, однако, представляет разумный выбор в особом случае отходящих газов с секции формования установки мочевины. Обычно не приходится в голову вводить несвязанные частицы в газовый поток, который требуется очистить. В случае мочевины авторы настоящего изобретения считают, что газовый поток и так уже содержит твердые вещества, а именно пыль карбамида. Поскольку это накладывает необходимость этапа разделения твердое/жидкость, введение еще одного твердого вещества не повлияет отрицательно на простоту и экономичность процесса в целом.

Напротив, является преимуществом, что несвязанные частицы позволяют применять методы разделения, которые служат также для удаления пыли карбамида, такие, как рукавные фильтры или циклоны. Более того, введение адсорбента в форме частиц, особенно в комбинации с рукавным фильтром, дает еще одно преимущество в том, что благодаря близкой абсорбционной способности можно избежать объемистых слоев адсорбента.

Таким образом, в способе по изобретению предпочтительный порядок действия включает инжектирование измельченного адсорбента в поток воздуха секции формования установки по производству мочевины и адсорбцию аммиака. Это инжектирование адсорбента в воздушный поток можно осуществить, например, используя объемистый бункер для хранения, за которым идут питатели, которые переносят адсорбент из бункера в точку инжекции.

Адсорбция аммиака на активированном угле облегчается при низких температурах, поэтому воздушный поток предпочтительно охлаждают, чтобы усилить адсорбцию, если применяется активированный уголь. Этого можно достичь добавлением воды, заставляющей температуру снижаться. Охлаждающая вода испаряется из инжектированного адсорбента.

В случае применения цеолитов в качестве адсорбента не требуется никакого охлаждения воздуха, так как рабочая производительность постоянна в более широком температурном диапазоне.

Этап разделения твердое/газ

Этап разделения твердое/газ в способе по изобретению включает отделение твердого адсорбента с адсорбированным на нем аммиаком от газа, в который был введен адсорбент.

Способы и оборудование для отделения твердых веществ от газа специалисту известны. Особенно подходящие технологии для применения в изобретении включают рукавные фильтры и циклоны.

В частном способе удаления аммиака из отходящих газов секции формования установки по производству мочевины, причем этот газ содержит в основном аммиак и пыль карбамида, применение твердых адсорбентов и последующее разделение твердое/газ выгодно тем, что удаляется не только адсорбент, но и пыль карбамида. Это делает применение дополнительного оборудования для удаления пыли, такого, как мокрые газоочистители, излишним, что четко демонстрирует преимущество с точки зрения простоты процесса и с точки зрения экономичности процесса и затрат на оборудование.

Хотя применение циклонов является относительно дешевым путем осуществления разделения твердое/газ, предпочтительный согласно изобретению способ предусматривает применение одного или более рукавных фильтров. Такие фильтры в данной области известны и применяются для удаления частиц порошка или пыли из воздушных потоков. Они легко доступны специалисту без дальнейшего разъяснения. Помимо выгоды для удаления и регенерации адсорбента, когда применяется рукавный фильтр, считается, что реальная адсорбция улучшается благодаря фильтровальному осадку адсорбента на мешке, таким образом, сочетаются преимущества частиц адсорбента в газовом потоке и функция неподвижного слоя адсорбента.

Обычно в рукавный фильтр воздушный поток, содержащий частицы, вдувается через фильтр, либо в течение заданного периода времени, либо до момента, когда падение давления, которое будет происходить из-за утолщения образуемого фильтровального осадка, достигнет определенного уровня. Специалист будет способен выбрать подходящие расчетные параметры. Например, вдувать или высасывать воздух через фильтр. При разработке фильтра важно иметь достаточно пространства между мешками, чтобы они не терлись друг о друга, приводя к повреждению. Другим параметром является соотношение между величиной воздушного потока и площадью ткани. Слишком большое отношение приведет к проникновению частиц в ткань, что даст в результате усиление падения давления. Эти частицы также очень трудно или невозможно отмыть. Площадь фильтрации определяется числом мешков, а также диаметром и длиной мешка. Здесь важно понимать, что чем больше размер мешков, тем труднее становится чистка.

Выбор материала для мешка является другим параметром, который специалист будет способен обдуманно выбрать. Предпочтительно использовать мешки с подходящей для процесса проницаемостью и толщиной. Мешки могут быть сделаны из натуральных или синтетических материалов и могут быть улучшены поверхностной обработкой разного типа. Подходящим материалом, особенно когда стремятся в длительному сроку службы мешка, является тефлон (политетрафторэтилен).

Одна характеристика рукавного фильтра, которая дает преимущества настоящему изобретению, связана с тем, что регенерация адсорбента проводится путем растворения аммиака, в частности, в воде, что может проводиться в форме этапа промывки фильтровальных осадков, удаленных из мешков. Рукав-

ный фильтр обычно имеет множество секций, что позволяет останавливать фильтрацию и удалять фильтровальный осадок в одной секции за раз, делая, таким образом, процесс фильтрации непрерывным.

Фильтр очищают по прошествии вышеупомянутого периода, продувая через него воздух и удаляя фильтровальный осадок, обычно путем импульсного вдувания воздуха, через фильтр в обратном направлении. Следует понимать, что чистка также проводится предпочтительно в одной секции за раз.

В предпочтительном варианте осуществления не нужно удалять весь фильтровальный осадок каждый раз, достаточно только уменьшить падение давления и позволить регенерацию адсорбента из удаленной части фильтровального осадка. Это обеспечивает также, что и в начале каждого цикла очистки фильтрация будет более эффективной, чем если бы фильтровального осадка не имелось.

Стадия регенерации

Как упоминалось выше, способ по изобретению предпочтительно включает также регенерацию твердого адсорбента путем растворения аммиака в экстракционной жидкости и отделения жидкости от твердого адсорбента.

Подходящие экстракционные жидкости обычно являются ионными жидкостями, солевыми растворами, водными растворами солей, кислотными растворами солей, подкисленной водой и водой.

Предпочтительно экстракция проводится водой. Таким образом можно растворить и аммиак, и мочевину. Предпочтительно аммиак и мочевина также используются повторно в качестве реагента, соответственно продукта. Необходимые методы хорошо известны специалисту, например, удаление аммиака путем отгонки водяным паром и удаление мочевины путем сгущения на нескольких стадиях испарения.

Аналогично, воду, использовавшуюся для экстракции, можно (по меньшей мере большую часть) применять повторно после дальнейшей концентрации раствора остаточного аммиака/мочевины.

Десорбция предпочтительно проводится путем смешения адсорбента с растворителем в резервуаре идеального смешения. Тогда аммиак будет выделяться и смешиваться с растворителем. В зависимости от прочности связи аммиака с адсорбентом способы десорбции могут различаться по тому, какой адсорбент следует использовать. Например, может быть предпочтительным добавлять тепло при десорбировании аммиака из цеолитов, например, используя воду в форме пара, тогда как активированный уголь можно было бы десорбировать при использовании более холодной воды.

Когда в качестве экстракционной жидкости используется вода, гранулированная мочевина, удаляемая из воздушного потока, также будет растворяться.

После десорбции смесь будет состоять из суспензии адсорбента и растворителя с растворенными аммиаком и мочевиной.

Чтобы удалить адсорбент из суспензии, образованной в смесительном резервуаре, применяется установка разделения твердое/жидкость. Имеется несколько известных специалисту способов экстракции твердых частиц из жидкости.

Предпочтительные способы по изобретению включают применение непрерывного вакуумного фильтра, центробежной фильтрации и осаждения центрифугированием.

Предпочтительными типами фильтров являются барабанные фильтры и ротационные дисковые фильтры.

Центрифуги обычно бывают двух типов, оба из которых подходят для применения в изобретении, а именно центрифуги, использующие процесс фильтрации, и центрифуги, которые работают по принципу осаждения, такие как вертикальные или горизонтальные чашечные центрифуги. Фильтры и центрифуги, которые могут применяться в изобретении, являются оборудованием, хорошо известным специалисту.

Повторное использование адсорбента

Хотя регенерация адсорбента как таковая не препятствует удалению регенерированного адсорбента для другого использования, должно быть понятно, что в настоящем изобретении предпочтительно снова вводить регенерированный адсорбент в процесс по изобретению. Для этого адсорбент, из которого удалены аммиак и мочевина, и который подвергся упомянутому выше этапу разделения твердое/жидкость, будет снова инжектироваться в воздушный поток, т.е. снова использоваться на этапе контакта отходящих газов с твердым адсорбентом на следующем технологическом цикле.

Учитывая, что обычно производство мочевины является непрерывным процессом, и таковым является также эмиссия газа в секции формования, следует понимать, что термин "следующий" подразумевает более поздний момент времени, чем первоначальное введение до регенерации, и что термин "технологический цикл" относится к циклу ввода адсорбента, этапа контакта, этапа разделения твердое/газ и этапа регенерации. Этот цикл можно также назвать циклом адсорбента.

После разделения твердое/жидкость, в случае применения воды в качестве экстракционной жидкости, в способе по изобретению вполне возможно, чтобы регенерированный адсорбент вводился повторно во влажном состоянии, хотя обычно рекомендуется по меньшей мере частично удалить воду, например, фильтрацией. Однако, если адсорбент все еще содержит воду, способ по изобретению имеет то преимущество, что адсорбент повторно вводится в поток горячих газов, а именно отходящих газов с секции формования установки по производству мочевины. Внутренняя теплота газового потока будет обеспечивать дальнейшее испарение влаги из адсорбента. В результате адсорбент достигнет стадии разделения твердое/газ (т.е. предпочтительно рукавный фильтр) в сухом состоянии, полностью доступный для во-

зобновления адсорбции аммиака.

Следует понимать, что влагосодержание адсорбента, вводимого в поток горячих газов, предпочтительно не должно быть таким высоким, чтобы привести к насыщению газа водой прежде, чем по существу вся вода из адсорбента испарится. Специалист в данной области способен, в зависимости от таких обстоятельств, как тип адсорбента, температура газового потока и исходное содержание воды в газовом потоке, определить оптимальное содержание влаги в адсорбенте перед его повторным введением в газовый поток и, таким образом, желаемую степень сушки. Обычно влагосодержание адсорбента при введении в газовый поток ниже 50 вес.%, предпочтительно ниже 30 вес.%.

В случае применения адсорбентов, действие которых включает химическую адсорбцию аммиака, технически возможно включать один или более этапов, предназначенных для удаления по меньшей мере части химически адсорбированного аммиака перед повторным использованием адсорбента. Например, в случае цеолитов можно использовать дополнительный пар. Однако, как упоминалось выше, согласно изобретению предпочтительно не нужно стараться активно удалять хемосорбированный аммиак. Выгода от этого заключается не только в простоте процесса, позволяющей избежать введения дополнительных этапов, но этим также избегают дополнительного потребления энергии, что делает этот способ экономически более жизнеспособным.

В результате, при использовании цеолитов способ по изобретению при пуске будет включать свежие цеолиты в качестве адсорбента, но после возвращения в цикл адсорбент фактически будет представлять собой цеолит, содержащий химически адсорбированный аммиак. Хотя центры, доступные для химической адсорбции, будут, таким образом, заняты химикатами, безвредными для производства мочевины (а именно аммиаком), и остается достаточно емкости для физической адсорбции, используемый таким образом цеолит, насыщенный хемосорбированным аммиаком, фактически является очень эффективным адсорбентом для достижения физической адсорбции и регенерации адсорбента в процессе удаления аммиака с секции формования установки по производству мочевины.

Другие аспекты изобретения

Изобретение, в другом его аспекте, дает применение твердого адсорбента, способного физически адсорбировать аммиак, для удаления аммиака из отходящих газов секции формования установки по производству мочевины. Хотя такие адсорбенты для аммиака известны, в данной области не было принято использовать особую физическую адсорбцию на твердых адсорбентах для решения конкретной задачи удаления аммиака из отходящих газов секции формования установки по производству мочевины, где в отходящих газах имеется низкая концентрации аммиака, от которой трудно избавиться.

Одним предпочтительным вариантом применения согласно изобретению является применение цеолитов, более предпочтительно цеолита 13X.

В частности, изобретение в одном варианте осуществления дает применение твердого адсорбента, способного физически адсорбировать аммиак, для удаления аммиака из отходящих газов секции формования установки по производству мочевины способом, в котором твердый адсорбент регенерируют путем удаления физической адсорбированного на нем аммиака посредством жидкостной экстракции, предпочтительно растворением в воде. Одним предпочтительным вариантом реализации применения регенерированного адсорбента является применение цеолитов, более предпочтительно цеолита 13X, содержащего химически адсорбированный аммиак.

Следует понимать, что применение адсорбентов согласно изобретению обычно может быть реализовано через описанные выше технологические этапы.

Что касается проведенного выше описания способа, следует также понимать, что, в другом аспекте, изобретение осуществляется как способ удаления как аммиака, так и пыли карбамида из отходящих газов секции формования установки по производству мочевины.

Изобретение относится также к способу получения мочевины, включающему реакцию аммиака и диоксида углерода в таких условиях, чтобы образовать мочевину и воду, и этап формования расплава мочевины, чтобы образовать гранулированную мочевину и отходящие газы, причем аммиак, а предпочтительно также и пыль карбамида, удаляются из отходящих газов способом в соответствии с одним или более из описанных выше вариантов осуществления. Этап получения самой мочевины и упомянутое ранее формование расплава (приллирование, гранулирование, таблетирование) хорошо известны специалисту и не требуют здесь разъяснений. Можно сослаться, например, на способ, описанный в European Chemical News, Urea Supplement, Jan. 17, 1969, 17-20. Этап удаления аммиака, предпочтительно вместе с пылью карбамида, был обстоятельно описан выше.

Следует понимать, что изобретение не ограничено описанными выше вариантами осуществления. Следует также понимать, что в формуле изобретения слово "содержащий" не исключает других элементов или этапов. Там, где используется форма единственного числа для обозначения существительного, это, если явно не утверждается иное, относится также к существительному во множественном числе.

Изобретение будет проиллюстрировано на следующем неограничивающем примере и сопровождающей неограничивающей фигуре.

Описание чертежей

Фигура показывает блок-схему способа, приводимого ниже в качестве примера. В газовый поток

(1), представляющий собой отходящие газы секции формования установки по производству мочевины, инжектируют твердый адсорбент (10) из резервуара-хранилища (А) большого объема, чтобы образовать газовый поток (2), содержащий указанные отходящие газы и указанный твердый адсорбент; газовый поток с адсорбентом (2) вводится в рукавный фильтр (В); из рукавного фильтра выходит газовый поток (3), представляющий собой газ (воздух), из которого были удалены твердый адсорбент и пыль карбамида; из рукавного фильтра удаляют (4) твердые вещества (адсорбент и пыль карбамида) в форме фильтровального осадка и собирают в бункере (С); твердые вещества затем подают (5) в аппарат для растворения (D), в который вводят свежую воду (6), чтобы растворить адсорбированный аммиак, а также собранную пыль карбамида; из аппарата для растворения полученный жидкий поток (7), представляющий собой суспензию воды с растворенными аммиаком и мочевиной, и адсорбент подаются в (барабанный/дисковый) фильтр (Е) ; из указанного фильтра собирается жидкий поток (8), представляющий собой концентрированный раствор аммиака и мочевины в воде, и собирается поток (9), являющийся адсорбентом с оставшейся водой, который подают в вышеупомянутый резервуар-хранилище (А) большого объема. Не показана опция сушки адсорбента перед введением в газовый поток (1).

Последовательность потоков (10), (2), (4), (5), (7), (9) и снова (10), в порядке следования устройств (А)-(В)-(С)-(D)-(Е) вместе образуют цикл адсорбента, представляющий собой применение и регенерацию адсорбента в соответствии с изобретением.

На чертеже показан факультативный поток (11). Это означает возможность возврата части раствора, собранного с фильтра (Е), снова в аппарат для растворения (D).

Пример

Согласно схеме, приведенной на фигуре, типичный способ использует рукавный фильтр с пневматическими передатчиками пыли, бункер для пыли со шнековым питателем, смесительный резервуар, ротационный вакуум-фильтр и подающие механизмы с резервуаром-хранилищем большого объема.

Отходящие газы с гранулятора установки по производству мочевины смешиваются с водой, содержащей адсорбент. Чтобы отделить адсорбент от воздушного потока, используется рукавный фильтр. Здесь частицы мочевины удаляются прямоточно с большей частью газообразного аммиака. Первые удаляются фильтрацией, а второй адсорбируется на адсорбенте.

Адсорбция аммиака доводится до образования фильтровального осадка адсорбента на мешках. Когда газ проходит через фильтровальный осадок, аммиак адсорбируется аналогично способу, в котором применяется неподвижный слой. Проектными целями является удаление более 90% аммиака и более 99,95% гранулированной мочевины. Так как пыль карбамида удаляется в рукавных фильтрах, можно обойтись без применяемых в настоящее время скрубберов.

Когда образуется фильтровальный осадок, повышается перепад давления. Импульсной струей под давлением фильтровальный осадок циклически частично удаляется при удержании перепада давления на уровне 3500-4000 Па. Амплитуда импульсов подбирается так, чтобы в каждом цикле очищалась лишь малая площадь мешков. Предпочтительны короткие циклы, так как они дают твердую фазу с более непрерывной скоростью, и колебания эмиссии аммиака намного ниже. Важно также помнить, что для того, чтобы предотвратить реакцию гидролиза мочевины, требуются короткие времена удержания.

Удаленные твердые вещества падают в конические воронки на дне рукавного фильтра и опускаются под действием силы тяжести в пневматические конвейеры. Конвейеры работают с перерывами, чтобы транспортировать твердые вещества в бункер, используемый как буфер для твердых частиц. Подходящее количество твердых частиц подается по шнеку в смесительный резервуар, в который добавляется вода, чтобы растворить мочевины и аммиак.

Суспензия из смесительного резервуара подается в ротационный вакуум-фильтр, который удаляет концентрированный водный раствор мочевины и аммиака. Предлагаются два параллельных вакуум-фильтра, каждый из которых способен обрабатывать 100% полного потока, и один из которых используется все время. Это позволит очистить или починить один из фильтров, не останавливая процесс полностью. Собранный раствор возвращают назад на установку мочевины. Имеется также возможность вернуть часть раствора в аппарат для растворения, чтобы снизить потребность в количестве свежей воды. Инжектирование адсорбента в воздушный поток проводится посредством питателей, которые переносят адсорбент из резервуара-хранилища большого объема в воздушный поток.

Все элементы, за исключением дискового/барабанного фильтра, выполнены из углеродистой стали ввиду ее низкой стоимости и достаточно высокой долговечности.

Дисковый/барабанный фильтр сделан из нержавеющей стали.

Расчетные параметры для рукавного фильтра представлены в таблице ниже.

| Расчетный параметр | Активированный уголь | Цеолиты |
|---|----------------------|---------|
| Содержание воды, x_2 (кг/кг сухого воздуха) | 0,036 | 0,023 |
| T_2 ($^{\circ}\text{C}$) | 60 | 89 |
| инжектированный адсорбент (т/ч) | 159 | 24,4 |
| Адсорбент в рукавном фильтре, (тонны) | 73,8 | 91,1 |
| Площадь рукавного фильтра (м^2) | 4370 | 4650 |
| Число мешков | 1620 | 1730 |

Расчет, основанный на начальной скорости протекания через фильтровальный осадок 2 см/с, показывает, что в случае активированного угля требуется площадь рукавного фильтра 13400 см^2 , тогда как цеолиты требуют 14300 м^2 . Рукавный фильтр имеет полимерную/красочную облицовку, а мешки сделаны из полиамида. Выбранные материалы повышают срок службы установки.

Бункер предназначен для вмещения всего адсорбента в рукавной системе в любой момент времени. Это приводит к полному объему 200 м^3 в случае активированного угля, так как 73,8 тонны находится в рукавном фильтре. Количество цеолитов в рукавной системе всегда равно 91,1 т. Это ведет к объему бункера 230 м^3 .

Аппарат для растворения должен быть способен вмещать равные количества воды и адсорбента. Так как бункер предназначен для вмещения всего адсорбента в рукавном фильтре, аппарат для растворения не должен вмещать так много. В смесительном резервуаре обрабатывается 10% циркулирующего активированного угля, что приводит к количеству 16 т в любой момент времени, поэтому расчетный объем должен составлять примерно 60 м^3 . Поэтому время пребывания в смесительном резервуаре составляет 6 мин. Учитывая, что аммиак труднее десорбировать с цеолитов, период пребывания в аппарате для растворения установлен в 30 мин. Это приводит к объему около 30 м^3 . Этот аппарат требует мешалки, чтобы поддерживать суспензию при хорошем перемешивании. Выбранная потребность в энергии составляет 10 кВт. Дисковый фильтр имеет площадь поверхности 120 м^2 . Барабанный фильтр, необходимый в случае цеолита, имеет площадь 6,6 м^2 .

Расчеты для установки инжектирования основаны на системе, состоящей из бункера со шнековым питателем. Этот бункер устроен так, чтобы быть в состоянии удерживать полное количество циркулирующего адсорбента, что означает 370 м^3 в случае активированного угля и 60 м^3 в случае цеолита.

Эффективность удаления аммиака намного выше 90%, причем, когда в качестве адсорбента используются цеолиты, удаляется почти 95%. Кроме того, по меньшей мере 99% мочевины удаляется в рукавном фильтре и может быть возвращено на установку мочевины, делая ненужными скрубберы, применяющиеся на существующих установках.

Так как описанная технология включает только обработку воды, мочевины и аммиака, не образуется никаких загрязняющих потоков.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ удаления аммиака из отходящих газов секции формования установки по производству мочевины, включающий:

- (a) инжектирование в отходящие газы твердого адсорбента,
- (b) отделение твердого адсорбента с адсорбированным на нем аммиаком от газа.

2. Способ по п.1, дополнительно содержащий:

(c) регенерацию твердого адсорбента путем растворения аммиака в экстракционной жидкости, предпочтительно воде, и отделения жидкости от твердого адсорбента.

3. Способ по п.1 или 2, где адсорбент выбран из группы, состоящей из активированного угля и цеолитов.

4. Способ по п.3, где цеолит выбран из группы, состоящей из натуральных и синтетических фожазитов, предпочтительно из цеолита 13X.

5. Способ по любому из предыдущих пунктов, где этап отделения твердого адсорбента с адсорбированным на нем аммиаком от газа проводится с помощью рукавного фильтра.

6. Способ по любому из пп.2-5, где регенерированный твердый адсорбент повторно используется на этапе контакта отходящих газов с твердым адсорбентом в следующем технологическом цикле.

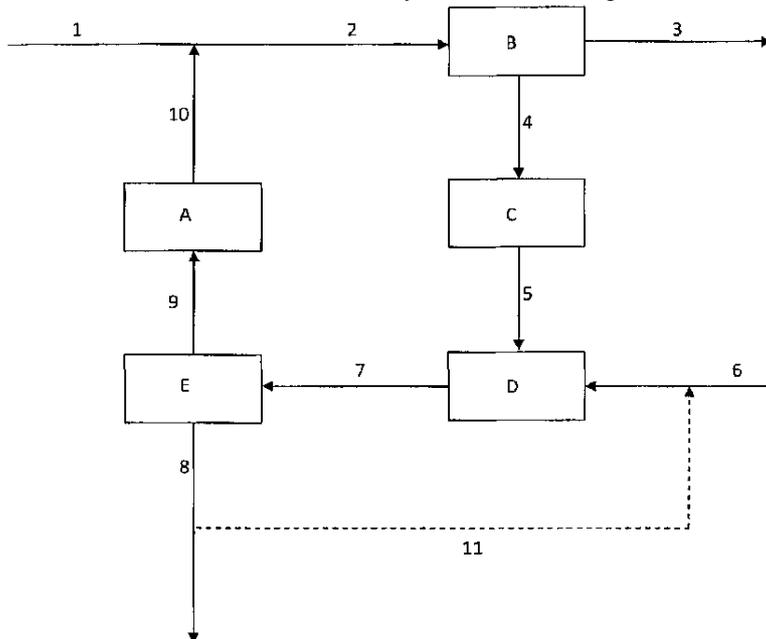
7. Способ по п.6, в котором используют регенерированный твердый адсорбент, содержащий также химически адсорбированный аммиак.

8. Способ по любому из предыдущих пунктов, дополнительно содержащий удаление пыли карба-

мида из отходящих газов.

9. Способ получения мочевины, включающий осуществление реакции аммиака и диоксида углерода в таких условиях, чтобы образовать мочевины, и проведение этапа формования расплава мочевины, чтобы получить гранулированную мочевины и отходящие газы, причем аммиак удаляют из отходящих газов способом по одному из предыдущих пунктов.

10. Способ по п.9, дополнительно включающий удаление пыли карбамида из отходящих газов.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2