

ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102011901943491A1

Publication Date

20121110

Applicant

SAIPEM S.P.A.

Title

PROCESSO AD ALTA RESA PER LA SINTESI DELL'UREA

"PROCESSO AD ALTA RESA PER LA SINTESI DELL'UREA"

* * * * *

DESCRIZIONE

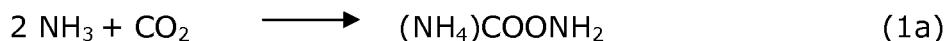
La presente invenzione riguarda un procedimento ad alta resa per la sintesi
5 di urea.

In particolare, la presente invenzione riguarda un procedimento a riciclo totale per la sintesi diretta di urea a partire da ammoniaca e anidride carbonica ad elevate pressioni e temperature, con una migliorata distribuzione dei flussi termici e di materia, tale da produrre una più elevata conversione dei reagenti ed 10 una maggiore efficienza nella successiva separazione dell'urea dalla miscela di reazione ed il riciclo dei reagenti non convertiti.

Tutti i processi industriali di preparazione dell'urea attualmente in uso sono basati sulla sintesi diretta secondo la reazione:



15 Questa avviene in due distinti stadi di reazione:



Nel primo stadio ha luogo una reazione di equilibrio esotermica cineticamente favorita a temperatura ambiente, la quale necessita tuttavia di 20 elevate pressioni per raggiungere un equilibrio favorevole alle elevate temperature richieste nel successivo stadio (1b).

Nel secondo stadio ha luogo una reazione endotermica, la quale raggiunge 25 una velocità significativa solo ad elevate temperature ($> 150^\circ\text{C}$), con uno stato di equilibrio che a 185°C porta ad una conversione di solo circa il 53% della CO_2 , in una miscela dei reagenti in rapporto stechiometrico. Tale insoddisfacente conversione può essere convenientemente elevata aumentando il rapporto NH_3/CO_2 , ma viene ulteriormente ridotta in presenza di acqua. Quest'ultima ha inoltre un effetto sfavorevole anche sulla cinetica complessiva del processo.

I due suddetti stadi di reazione non avvengono, normalmente, in zone 30 separate del reattore, ma contemporaneamente nella miscela di reazione, la quale comprende pertanto urea, acqua, ammoniaca, anidride carbonica e carbammato di ammonio, con una concentrazione relativa, nei diversi punti del

reattore, dipendente dai diversi fattori termodinamici e cinetici che contribuiscono al processo.

Processi per l'ottenimento di urea per sintesi diretta a partire da ammoniaca e anidride carbonica sono stati ampiamente riportati e descritti nella letteratura specifica del settore. Una ampia rassegna dei più comuni processi per la produzione di urea si trova, ad esempio, nella pubblicazione "Encyclopedia of Chemical Technology" Ed. Kirk-Othmer, Wiley Interscience, fourth ed. (1998), Supplement, pages 597-621.

Normalmente, nei processi industriali per la produzione di urea, si conduce la sintesi in un reattore alimentato da NH_3 e CO_2 , e dalle soluzioni acquose di carbammato di ammonio provenienti dalle correnti di riciclo dei reagenti non convertiti, a temperature comprese fra 170 e 200°C, a pressioni non inferiori a 13 MPa, con un rapporto molare NH_3/CO_2 , compreso fra 2,5 e 4,5, calcolato sulla somma delle correnti di alimentazione, includendo anche i reagenti presenti in forma di carbammato di ammonio. Il rapporto molare $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$, in alimentazione al reattore è generalmente compreso tra 0,5 e 0,6. In tali condizioni, il prodotto scaricato dal reattore presenta conversioni comprese tra 50 e 65 % rispetto alla CO_2 totale alimentata.

Oltre all'acqua formatasi e all'eccesso di NH_3 alimentata, l'effluente dal reattore presenta ancora notevoli quantità di CO_2 , prevalentemente sotto forma di carbammato di ammonio non convertito in urea. La separazione dell'urea da questi prodotti viene condotta, come noto, in più sezioni operanti ad elevata temperatura e a pressioni decrescenti, nelle quali si effettua sia la decomposizione del carbammato di ammonio ad NH_3 e CO_2 (prodotti resi disponibili per il riciclo al reattore), sia l'evaporazione dell'acqua di reazione, ottenendo infine l'urea fusa ad alta purezza, inviata allo stadio finale di prilling o granulazione.

La sezione di separazione e riciclo del carbammato di ammonio presenta costi di investimento e conduzione che incidono in modo significativo sul costo del prodotto finale. Da questa sezione, tutta la CO_2 e parte dell' NH_3 , a causa della loro contemporanea presenza, vengono rese disponibili per il riciclo come sali di ammonio (carbonato e/o bicarbonato e/o carbammato a seconda della

temperatura e pressione) imponendo l'utilizzazione di acqua come mezzo solvente per la loro movimentazione al fine di evitare la precipitazione dei sali e l'ostruzione delle linee interessate. Ciò comporta un aumento della quantità di acqua presente nelle diverse correnti liquide del processo e nel reattore, con i conseguenti effetti negativi sulla conversione precedentemente menzionati.

5 Processi noti che operano secondo il suddetto schema generale sono, ad esempio, descritti nei brevetti US 4.092.358, US 4.208.347, US 4.801.745 e US 4.354.040,

Per meglio chiarire quanto sopra esposto, è utile evidenziare che la quantità 10 di acqua riciclata al reattore per la suddetta movimentazione è quantitativamente nell'ordine di quella prodotta nel corso della reazione. Il tradizionale reattore si trova quindi ad essere particolarmente penalizzato perché interessato, già nella sezione di alimentazione dei reagenti, dall'elevata quantità di acqua proveniente dalle linee di riciclo. Inoltre, la massima concentrazione di acqua si ha proprio 15 nella zona terminale del reattore dove, viceversa, sarebbe molto più utile avere una concentrazione di acqua la più bassa possibile, al fine di favorire lo spostamento verso destra dell'equilibrio nello stadio (1b), proprio in detta zona terminale ove la concentrazione di urea è già relativamente elevata.

Per ovviare ai suddetti inconvenienti e aumentare il più possibile la 20 conversione della CO₂ in urea nei tradizionali impianti, si è tentato di operare ad ancor più elevate condizioni di temperatura e pressione, benché ciò comporti un ulteriore aumento dei costi di investimento e di esercizio. Anche così, tuttavia, non si superano livelli di conversione del 60-65 %.

Nella domanda di brevetto europeo pubblicata n. 727414 (a nome della 25 Richiedente), si descrive un processo in cui almeno una parte della corrente di riciclo del carbammato di ammonio proveniente dalle sezioni a media e bassa pressione, viene inviata direttamente allo stadio di separazione/decomposizione (detto stripping, secondo la notazione inglese comunemente adottata) incluso nella sezione di sintesi ad alta pressione del processo, in modo da essere decomposto in ammoniaca ed anidride carbonica, separate come corrente gassosa, mentre la gran parte dell'acqua rimane nella corrente liquida di uscita 30 dello stripper. Tale soluzione ha permesso efficacemente di aumentare la

conversione per passaggio nel reattore, diminuendo la quantità di acqua presente, ma a scapito del bilancio termico dello stadio di stripping, che necessita di una quantità di calore aggiuntiva per evaporare la corrente liquida di riciclo del carbammato. Ciò può comportare un aumento del consumo energetico complessivo e in certi casi la necessità di modificare l'apparecchiatura utilizzata per lo stripping.

Resta perciò ancora rilevante il bisogno di miglioramenti della tecnologia di produzione dell'urea atti a rendere più efficiente ed economico il processo di sintesi.

E' stato adesso trovato dalla Richiedente un procedimento modificato che permette di superare in modo semplice ed efficace le difficoltà e le limitazioni dei processi industriali prima menzionati, consentendo il raggiungimento di conversioni di CO₂ in urea fino a oltre il 70 % senza richiedere significativi apporti termici aggiuntivi allo stadio di stripping.

Costituisce pertanto un primo oggetto della presente invenzione un migliorato procedimento per la sintesi di urea da ammoniaca e anidride carbonica con formazione di carbammato di ammonio come intermedio, comprendente i seguenti stadi:

(a) far reagire ammoniaca e anidride carbonica, come tali o sotto forma di carbammato di ammonio, con un rapporto molare NH₃/CO₂ compreso tra 2,3 e 6, preferibilmente tra 3,0 e 5,0, a temperature comprese tra 140 e 215°C, e pressioni comprese tra 12 e 25 MPa, con formazione di una prima miscela liquida contenente urea, carbammato di ammonio, acqua e ammoniaca;

(b) alimentare detta prima miscela liquida ad uno stadio di decomposizione-stripping per effettuare la decomposizione di almeno una parte, preferibilmente dal 50 al 99%, del carbammato di ammonio in ammoniaca e anidride carbonica, operando sostanzialmente alla stessa pressione di detto stadio (a) di reazione e a temperature comprese tra 160 e 240°C, e sottoporre simultaneamente detta miscela liquida a stripping con formazione di una prima miscela gassosa contenente ammoniaca e anidride carbonica, e di una seconda miscela liquida contenente urea, acqua, ammoniaca e carbammato di ammonio;

(c) condensare almeno il 50 % di detta prima miscela gassosa in uno stadio

di condensazione, operando sostanzialmente alla stessa pressione di detto stadio (a), con formazione di una terza miscela liquida contenente carbammato di ammonio, ammogniaca e possibilmente urea, alimentata, direttamente o indirettamente, allo stadio di reazione (a);

5 (d) recuperare l'urea contenuta in detta seconda miscela liquida in uno o più stadi successivi di decomposizione e separazione (P) con formazione di una quarta miscela liquida contenente acqua, ammogniaca e carbammato di ammonio ed, eventualmente, di una fase liquida contenente sostanzialmente ammogniaca;

10 (e) alimentare almeno una parte di detta quarta miscela liquida formata nello stadio (d), preferibilmente dal 50 al 100%, a detto stadio (b) di decomposizione-stripping, inviando la parte eventualmente rimanente a detto stadio di reazione (a), oppure, preferibilmente, a detto stadio di condensazione (c);

15 caratterizzato dal fatto che detta quarta miscela liquida alimentata in tutto o in parte a detto stadio di decomposizione-stripping (b) è preriscaldata mediante scambio termico con una qualsiasi delle suddette miscele formate negli stadi (a), (b) o (c).

20 Secondo il procedimento della presente invenzione, che può essere preferibilmente condotto in continuo in un impianto industriale, ammogniaca e anidride carbonica fresche vengono continuamente alimentate all'impianto per bilanciare la corrispondente quantità di reagenti convertiti in urea, che è allontanata in uscita dal processo, usualmente in forma solida, come ottenuta nella sezione finale di granulazione o "prilling", oppure anche in forma di soluzione concentrata. Gli stadi (a), (b) e (c) fanno parte del cosiddetto "ciclo 25 (loop) di sintesi dell'urea ad alta pressione" e sono ben noti all'esperto, nelle diverse varianti pubblicate nella letteratura di settore.

30 L'ammogniaca e l'anidride carbonica fresche, dopo compressione alla desiderata pressione di reazione, possono essere alimentate direttamente al reattore, ma almeno una di esse è preferibilmente utilizzata, almeno in parte, come fluido motore in uno o più eiettori, per fornire la spinta necessaria a far circolare i fluidi nel ciclo di sintesi, ad esempio detta prima corrente gassosa scaricata dallo stadio (b) di decomposizione-stripping, e/o la soluzione

concentrata di carbammato di ammonio proveniente dallo stadio di condensazione (c) e alimentata al reattore. L'ammoniaca liquida è particolarmente preferita per essere utilizzata a questo scopo.

In alternativa, o anche contemporaneamente all'uso negli eiettori, l'ammoniaca o l'anidride carbonica fresche possono essere utilizzate, in tutto o in parte, come fluido stripante nello stripper e/o inviate direttamente al condensatore.

Lo stadio di reazione (a) viene condotto normalmente a temperature comprese fra 140 e 215°C, preferibilmente comprese fra 170 e 205°C, e a pressioni comprese fra 12 e 25 MPa, preferibilmente fra 14 e 18 MPa, con rapporti molari ammoniaca/anidride carbonica preferibilmente compresi fra 3,0 e 5,0, più preferibilmente fra 3,0 e 4,3. Si opera usualmente in adatti reattori di sintesi, predisposti per resistere alle elevate temperature e pressioni dello stadio di reazione e costruiti con opportuni materiali e tecniche per resistere alla forte azione corrosiva della miscela di reazione. Il reattore di sintesi è preferibilmente fornito di più piatti, di una tipologia scelta tra le diverse note nell'arte in modo da realizzare le condizioni ottimali di regime di flusso a pistone (plug-flow), eventualmente anche in presenza di sistemi bifasici. Il reattore può altresì comprendere più zone di reazione, opportunamente interconnesse tra loro, aventi eventualmente differenti correnti di alimentazione a diverse altezze.

Il calore sviluppato, e più in generale il livello termico del reattore nello stadio (a), può essere controllato agendo sul livello termico delle correnti di anidride carbonica o di ammoniaca alimentate al reattore, ad esempio ripartendo le stesse correnti di alimentazione tra stripper, condensatore e reattore, come riportato nei riferimenti dell'arte precedentemente citati, oppure, come si dirà più avanti, anche utilizzando il preriscaldamento di detta quarta miscela liquida.

Il reattore deve avere un hold-up di liquido tale da permettere un tempo di permanenza dello stesso compreso fra qualche minuto e qualche decina di minuti per consentire al carbammato di ammonio formatosi per reazione dell'ammoniaca con l'anidride carbonica nello stadio di condensazione (c) e/o nel reattore stesso, di disidratare ad urea.

Nel procedimento secondo la presente invenzione, nello stadio (a) di

reazione può essere separata, all'occorrenza, in uscita dalla testa del reattore anche una ulteriore corrente gassosa ricca di inerti che devono essere scaricati. Preferibilmente tale corrente gassosa viene sottoposta a condensazione nella sezione di separazione e purificazione per recuperare l'ammoniaca e l'anidride carbonica ivi contenute, le quali sono ricircolate insieme alle altre correnti di riciclo del presente processo. In una seconda forma di realizzazione, tale ulteriore corrente gassosa viene inviata allo stadio di decomposizione-stripping, da cui gli inerti sono trasferiti, con gli altri componenti gassosi, allo stadio di condensazione (c), e sono da qui separati, emergendo o direttamente dal condensatore (C), o da uno stadio di separazione successivo inserito nella sezione di separazione e purificazione analogamente al caso precedente.

Nel procedimento secondo la presente invenzione, in cui si opera nel reattore con un eccesso di ammoniaca rispetto al rapporto stechiometrico con l'anidride carbonica, la corrente uscente dal reattore, e, in generale, la gran parte delle miscele (o correnti) liquide che si formano nel procedimento, contengono usualmente ammoniaca in eccesso. Nel corso della presente descrizione, si fa riferimento alla composizione di tali correnti e miscele liquide (o anche bifasiche) considerando, convenzionalmente, che tutta l'anidride carbonica sia presente sotto forma di carbammato di ammonio, ed il restante eccesso di ammoniaca sia 20 presente come ammoniaca libera, o, più semplicemente, ammoniaca.

Inoltre, al fine di semplificare la presente descrizione, il termine "liquido" viene indifferentemente utilizzato con riferimento a correnti o miscele del procedimento secondo la presente invenzione, le quali siano costituite o da una singola fase liquida o da una fase mista liquido-vapore. Il termine "gassoso" viene invece utilizzato per quelle correnti o miscele in cui la fase liquida sia sostanzialmente assente.

Detta prima miscela liquida, formata nello stadio di reazione (a), è trasferita, con opportune condutture, allo stadio (b) di decomposizione-stripping, dove è mantenuta ad un elevato livello termico, preferibilmente ad una temperatura da 5 a 50 °C superiore a quella in uscita dallo stadio di reazione, fornendo usualmente il calore necessario alla decomposizione e formazione della fase gassosa mediante vapore indiretto ad alta pressione. Lo stadio (b) di

decomposizione-stripping è normalmente effettuato in una adatta apparecchiatura, detta stripper, sostanzialmente costituita da uno scambiatore di calore di tipo a caduta verticale. La temperatura dello stripper è normalmente compresa tra 160 e 240°C, mentre la pressione è uguale o di poco inferiore a quella del reattore, così da rendere possibile il ricircolo dei prodotti di decomposizione (prima corrente gassosa) utilizzando come mezzi di movimentazione solo, ed eventualmente, eiettori, anziché pompe.

Nelle suddette condizioni, il carbammato di ammonio non convertito ad urea, presente nella prima miscela liquida, tende a decomporsi rapidamente formando ammoniaca e anidride carbonica, mentre l'urea già formata nel reattore rimane sostanzialmente inalterata (perdite di solito inferiori al 2% del totale). Lo stripping può essere condotto utilizzando come gas di trasporto l'ammoniaca o l'anidride carbonica fresche. Sono descritti in letteratura diversi esempi di processi per la sintesi dell'urea che utilizzino il suddetto principio. Ad esempio, il brevetto US 3.356.723, descrive l'uso di anidride carbonica come gas di stripping mentre il brevetto GB 1.016.220 descrive l'uso di ammoniaca per raggiungere lo stesso scopo.

In una forma di attuazione preferita della presente invenzione, lo stadio (b) di decomposizione-stripping viene condotto utilizzando come gas di trasporto la stessa ammoniaca presente in eccesso nella corrente liquida uscente dal reattore. In tal caso, nello stadio di reazione si opera preferibilmente con un rapporto NH₃/CO₂ compreso tra 3,1 e 5. Ulteriori dettagli su tale tecnologia preferita possono essere trovati, ad esempio nel brevetto US 3.876.696. Si denota quest'ultima tecnologia con il termine di "autostripping". In quest'ultimo caso il controllo termico dello stripper è critico e i vantaggi della presente invenzione particolarmente evidenti.

Secondo la presente invenzione, dallo stadio di decomposizione-stripping (b) si ottiene una prima miscela gassosa di ammoniaca e anidride carbonica, avente un contenuto di acqua (come vapore) molto basso, normalmente inferiore a 20 %, preferibilmente tra 2 e 15 %, in peso, rispetto al peso complessivo della miscela gassosa. Tale basso contenuto di acqua è in accordo con quello normalmente ottenuto nelle operazioni di stripping ad alta pressione effettuate

secondo i processi precedentemente citati.

Generalmente, lo stadio (b) di decomposizione-stripping viene condotto in apparecchiature (stripper) costituite, ad esempio, da scambiatori di calore a fascio tubiero con caduta di film liquido, le cui caratteristiche, nelle diverse possibili varianti, sono ben note all'esperto del settore. La miscela uscente dal reattore, unitamente alla quarta miscela liquida proveniente dagli stadi di purificazione a valle dello stripper, viene preferibilmente alimentata in testa all'apparecchiatura e forma un film in caduta sulle pareti del fascio tubiero. Dette prima e quarta miscela liquida possono essere alimentate separatamente alla testa dello stripper, oppure essere riunite facendole confluire in una unica linea di alimentazione.

Lo stadio (c) di condensazione è normalmente condotto in adatti condensatori, ad esempio a fascio tubiero o a superficie, nei quali il calore di condensazione viene rimosso per scambio termico con altri fluidi, preferibilmente per la produzione di vapore.

Secondo la presente invenzione, lo stadio di condensazione può essere condotto nelle usuali condizioni (temperatura, pressione e composizione) utilizzate nei procedimenti noti, purché queste siano tali da impedire la formazione di carbammato di ammonio solido nel condensatore o nelle linee da esso uscenti. Preferibilmente, la terza miscela liquida formata nello stadio (c) si trova ad una temperatura compresa tra 140 e 170 °C, preferibilmente tra 150 e 160 °C.

La separazione dell'urea dall'ammoniaca e dal carbammato di ammonio ancora presenti nella seconda corrente liquida uscente dallo stadio di decomposizione-stripping, viene effettuata, secondo lo stadio (d) del presente procedimento, in successive sezioni di decomposizione e separazione, operanti a media (da 1,5 a 2,5 MPa) o bassa (da 0,3 a 1,0 MPa) pressione. Per gli scopi della presente invenzione, tale stadio (d) di separazione può essere effettuato mediante uno qualsiasi dei metodi descritti nella letteratura specifica di settore, i quali consentano l'ottenimento di una corrente liquida di riciclo contenente una soluzione acquosa di carbammato di ammonio e ammoniaca, ed, eventualmente, anche una corrente essenzialmente costituita da ammoniaca. Sezioni di

separazione e purificazione adatte per gli scopi della presente invenzione sono, ad esempio, quelle schematicamente rappresentate nelle figure da 1 a 5 della pubblicazione "Encyclopedia of Chemical Technology" precedentemente citata.

L'urea così separata dal carbammato di ammonio e dall'ammoniaca è generalmente ottenuta come soluzione acquosa la quale viene sottoposta ad uno stadio finale di disidratazione sotto vuoto (fino a 1 KPa), con ottenimento, da un lato, di acqua e, dall'altro, di urea sostanzialmente pura inviata ai normali processi di "prilling", granulazione, ecc..

Nello stadio (d) di separazione e purificazione dell'urea, sono compresi, secondo la presente invenzione, anche lo stadio finale di disidratazione e la sezione di purificazione delle acque reflue uscenti dall'impianto di sintesi. Secondo una forma di realizzazione preferita della presente invenzione, le diverse correnti contenenti CO₂ e NH₃, liquide o bifasiche, provenienti dalle diverse sottosezioni dello stadio (d) (decomposizione del carbammato a media e bassa pressione, ricondensazione del carbonato e/o carbammato, disidratazione dell'urea, purificazione dei reflui) vengono riunite in una unica corrente di riciclo che costituisce detta quarta miscela liquida, la quale viene poi alimentata, in tutto o in parte, al primo stadio di decomposizione-stripping in accordo con lo stadio (e) del presente processo.

In accordo con quanto noto nell'arte in relazione agli equilibri che regolano la composizione delle soluzioni acquose di ammoniaca e anidride carbonica, la quarta miscela liquida della presente invenzione può contenere carbonato, bicarbonato e carbammato di ammonio, o una loro miscela, a seconda della temperatura e pressione della miscela stessa. Alle elevate pressioni e temperature del ciclo di sintesi dell'urea detta quarta miscela liquida è sostanzialmente formata da una soluzione aquosa contenente preferibilmente da 25 a 40 % in peso di carbammato di ammonio e da 30 a 45 % in peso di ammoniaca libera, il resto essendo essenzialmente acqua. La quantità relativa di detta quarta miscela liquida di riciclo rappresenta normalmente dal 25 al 35 % in peso rispetto a detta seconda miscela liquida uscente dallo stripper e dipende principalmente dalla efficienza di conversione nel reattore dello stadio (a) e/o di decomposizione del carbammato ammonico nello stadio (b).

In accordo con la presente invenzione, detta quarta miscela liquida viene preriscaldata prima di essere alimentata allo stadio (b) di decomposizione-stripping ad alta pressione, mediante scambio termico con un fluido avente un più elevato livello termico presente in uno degli stadi (a), (b) o (c) del loop di sintesi. Preferibilmente, viene utilizzata una corrente fluida formata nello stadio (b), che ha il più elevato livello termico, ad esempio, detta prima miscela gassosa o, più preferibilmente, detta seconda miscela liquida uscente dallo stesso stadio (b).

Eventualmente, viene preriscaldata solo la parte di detta quarta miscela liquida che viene alimentata al decompositore-stripper, mentre la parte alimentata al condensatore o direttamente al reattore mantiene il livello termico originale.

Lo scambio termico necessario a preriscaldare la quarta miscela liquida può essere realizzato mediante un qualsiasi scambiatore di calore adatto allo scopo e adeguatamente dimensionato, quale, ad esempio, uno scambiatore a fascio tubiero, facendo circolare una miscela sul lato mantello e l'altra, preferibilmente quella a più elevata temperatura, sul lato tubi.

In accordo con la presente invenzione, la variazione di temperatura di detta quarta miscela liquida nel preriscaldamento è preferibilmente compresa tra 30 e 140 °C, più preferibilmente tra 60 e 130 °C, mentre la temperatura iniziale della stessa miscela in ingresso allo scambiatore di calore è preferibilmente compresa tra 70 e 120 °C e quella in uscita tra 130 e 220 °C.

Nel caso il preriscaldamento della quarta miscela liquida sia condotto per scambio con detta prima miscela gassosa uscente dallo stripper, quest'ultima viene condensata in tutto o in parte, formando una miscela liquida comprendente carbammato di ammonio. In tal caso, quindi, almeno una parte di detto stadio di condensazione (c) e lo stadio di preriscaldamento sono preferibilmente condotti, nella stessa apparecchiatura che costituisce uno scambiatore/condensatore in cui detta prima miscela gassosa fluisce e condensa preferibilmente lato mantello e detta quarta miscela liquida fluisce e si riscalda lato tubi.

Nella forma di realizzazione preferita, come miscela o corrente riscaldante è utilizzata detta seconda miscela liquida uscente dallo stadio di decomposizione-

stripping, la cui temperatura è generalmente compresa tra 160 e 240 °C, preferibilmente tra 180 e 220 °C.

In una ulteriore forma di attuazione, prima di essere alimentata allo stadio di decomposizione-stripping, detta quarta miscela liquida può essere prorisidata facendola transitare in un tubo o serpantino immerso nella miscela di reazione all'interno del reattore stesso, in modo che possa agire come fluido di raffreddamento nelle zone più calde del reattore ed evitare indesiderati surriscaldamenti che possono favorire, ad esempio, la corrosione e la formazione di biureto.

Non è comunque esclusa dalla portata della presente invenzione l'applicazione di altri modi di riscaldamento parziale della quarta miscela liquida (fino al 50 % del fabbisogno termico complessivo), aggiuntivi a quelli sopra menzionati, quali, ad esempio, l'uso di vapore sovrassaturo o dell'acqua ad alta temperatura proveniente dalla condensazione del vapore ad alta pressione nello stripper utilizzato per condurre lo stadio (b), i quali possono agevolare, in determinate circostanze e varianti del processo, il raggiungimento della desiderata temperatura di alimentazione allo stripper-decompositore. È così più agevole la regolazione termica complessiva del processo e del relativo impianto, con riferimento in particolare al mantenimento di un sufficiente livello termico della seconda miscela liquida dopo il transito nello scambiatore di calore, sufficiente a sostenere la successiva espansione nello stadio (d) di decomposizione e separazione a media-bassa pressione.

Il procedimento secondo la presente invenzione permette di abbassare significativamente la quantità di acqua alimentata al reattore ad un livello tale da avere, in ingresso, un rapporto molare H_2O/CO_2 inferiore a 0,40, preferibilmente compreso tra 0,10 e 0,35, più preferibilmente tra 0,15 e 0,25 (ove la CO_2 nel reattore è convenzionalmente in forma di carbammato, come precedentemente specificato), senza tuttavia incorrere negli inconvenienti riscontrati nella realizzazione pratica del processo di sintesi dell'urea secondo quanto già insegnato in accordo con la domanda di brevetto EP n. 727414 precedentemente menzionata.

Si realizza in tal modo la sintesi dell'urea con conversioni particolarmente

elevate, preferibilmente comprese tra 68 e 75% per passaggio, senza per questo dover ricorrere a soluzioni tecniche particolarmente complesse e onerose, mantenendo al contempo un sufficiente livello termico nello stadio di decomposizione-stripping, sia nel caso lo stripping sia realizzato con apporto di un gas appositamente alimentato, sia, in particolare, nel caso di autostripping mediante l'eccesso di ammoniaca uscente dal reattore.

Il presente procedimento ha inoltre il vantaggio di poter essere facilmente e sorprendentemente realizzato effettuando poche semplici modifiche di un impianto tradizionale già esistente, purchè provvisto di uno stadio di stripping ad alta pressione. Particolarmente, è sufficiente modificare l'impianto in modo da effettuare l'invio a detto stadio di stripping, in tutto o in parte, della corrente contenente il carbammato di riciclo proveniente dagli stadi a valle dello stripper stesso.

Costituisce pertanto un altro oggetto della presente invenzione un metodo per migliorare la resa di un esistente procedimento per la produzione dell'urea, il quale operi con una sezione di sintesi ad alta pressione comprendente almeno uno stadio di (auto)stripping da cui è ottenuta una corrente liquida contenente urea e una corrente gassosa contenente ammoniaca e anidride carbonica, e successivi stadi di purificazione e concentrazione dell'urea, dai quali si ottiene una soluzione acquosa di riciclo contenente carbammato di ammonio, in cui detta soluzione acquosa viene alimentata, in tutto o in parte, preferibilmente dal 50 al 100%, a detto stadio di (auto)stripping, caratterizzato dal fatto che detta soluzione acquosa è preriscaldata mediante scambio termico con detta corrente liquida contenente urea o detta corrente gassosa prima di essere alimentata in tutto o in parte a detto stadio di (auto)stripping.

Costituisce inoltre un ulteriore oggetto della presente invenzione un metodo per modificare un preesistente impianto per la sintesi diretta dell'urea da ammoniaca e anidride carbonica comprendente:

- un loop di sintesi ad elevata pressione comprendente un reattore **R**, un decompositore-stripper **S**, un condensatore per la formazione del carbammato di ammonio **C**,
- una sezione a media-bassa pressione **P** di separazione e purificazione

dell'urea,

- una linea di connessione fluida L1 per l'invio di carbammato ammonico di riciclo a temperatura T1 a detto decompositore-stripper **S**;
- una linea di connessione fluida L2 per l'invio di una corrente liquida a temperatura $T_2 > T_1$ (ΔT preferibilmente compreso tra 60 e 140 °C), comprendente urea, acqua e carbammato ammonico residuo a detta sezione **P**;

caratterizzato dal fatto che uno scambiatore di calore **F** viene posizionato in modo da effettuare uno scambio termico tra i fluidi in dette linee L1 e L2, senza contatto tra i fluidi stessi.

L'impianto così modificato permette di condurre il processo di sintesi dell'urea in accordo con la rivendicazione 1.

Il migliorato procedimento secondo la presente invenzione è ulteriormente illustrato mediante la Figura 1 allegata, la quale rappresenta schematicamente la realizzazione degli stadi di reazione e decomposizione-stripping (loop di sintesi) di un procedimento per la sintesi dell'urea, che costituisce una forma di realizzazione preferita della presente invenzione.

Nella Figura 1, le linee tratteggiate rappresentano possibilità alternative, non mutualmente esclusive, per la realizzazione del procedimento della presente invenzione. Ad esclusione delle valvole **V1** e **V2** e dell'elettore **E**, non sono mostrati in figura 1 altri particolari funzionali quali pompe, valvole, e altre apparecchiature non significative per la piena comprensione dei procedimenti schematizzati.

In nessun caso, il procedimento secondo la presente invenzione dovrà intendersi limitato a quanto riportato e descritto nella figura 1 allegata, la quale riveste una funzione puramente esemplificativa del trovato.

Nello schema riportato in figura 1 si distingue il reattore **R** il quale è connesso, attraverso il troppopieno **T** e la linea **5**, con lo stripper **S**. Dal fondo di quest'ultimo, la linea **7** porta la miscela semipurificata contenente urea attraverso lo scambiatore termico **F**, da cui la stessa miscela è poi inviata alla sezione di separazione e purificazione dell'urea **P** mediante la linea **9**, su cui è inserita la valvola di depressurizzazione **V1**. Dalla sezione **P**, mediante le linee **2**

e 8, e attraverso lo scambiatore F, si invia la soluzione di carbammato di ammonio di riciclo allo stripper S, ed eventualmente, in parte, direttamente al condensatore C mediante la linea 12 e la valvola V2. Al condensatore C è connessa la linea 6 proveniente dalla testa dello stripper S, che porta la miscela di vapori generata nello stadio di stripping ad alta pressione. L'uscita del condensatore C è rappresentata dalla linea 10 che si connette poi al reattore R attraverso l'elettore E, al quale giunge, come fluido di spinta mediante la linea 1, anche l'ammoniaca proveniente dalla sezione P di separazione e purificazione dell'urea, comprendente sia l'ammoniaca di riciclo, sia l'ammoniaca fresca di make-up alimentata a P mediante la linea 13. La miscela risultante, uscente dall'elettore E, è alimentata mediante la linea 4 al fondo del reattore, al quale è connessa anche la linea 3 che alimenta l'anidride carbonica fresca. Gli eventuali inerti, introdotti come impurezze dei reagenti alimentati o presenti nell'aria di passivazione, quando questa è utilizzata, sono scaricati mediante la linea 11 uscente dal condensatore C e preferibilmente alimentati alla sezione P per recuperare l'ammoniaca eventualmente ancora presente in miscela.

La sezione P, di separazione e purificazione dell'urea, comprende una complessa combinazione di apparecchiature, il cui dettaglio non è riportato in figura 1, per la decomposizione del carbammato di ammonio e la separazione dei reagenti non convertiti e dell'acqua, ancora presenti nella miscela liquida semipurificata uscente dallo stripper S, che è alimentata mediante le linee 7 e 9 inframezzate dallo scambiatore F, nonché per la purificazione e/o solidificazione dell'urea. Dalla sezione P si ottengono quindi l'urea prodotta, mediante la linea 14, l'acqua di spurgo, dalla linea 15, le due correnti portate dalle linee 1 e 2, precedentemente descritte, nonché la corrente 16 di spurgo degli inerti I purificati.

Con riferimento alla Figura 1, vengono ora descritte alcune possibilità preferite di attuazione del procedimento della presente invenzione, pur non essendo tale descrizione limitativa della portata complessiva dell'invenzione stessa.

L'ammoniaca fresca, alimentata attraverso la linea 13, viene compressa e unita con quella di recupero nella sezione P, e la corrente risultante inviata al

reattore **R** attraverso la linea **1**, l'eiettore **E**, dove esercita la funzione di spinta (driver), e la successiva linea **4**, che comprende pertanto anche la corrente di carbammato di ammonio con diminuito contenuto di acqua, proveniente dal condensatore del carbammato **C**. E' anche possibile, secondo una variante del processo secondo la presente invenzione, non mostrata in figura 1, che l'ammoniaca sia alimentata, in tutto o in parte, allo stripper **S**, per favorire ulteriormente il trascinamento dei gas separati.

Nelle usuali condizioni operative del procedimento secondo la presente invenzione, la corrente **1** contiene prevalentemente ammoniaca allo stato liquido.

La CO₂ fresca, dopo compressione a 14-18 MPa, è preferibilmente inviata tutta al reattore **R** mediante la linea **3**, ma secondo altre varianti realizzative della presente invenzione, non mostrate in figura 1, può essere inviata, ad esempio, per oltre il 50% al reattore e la restante parte allo condensatore **C**, per regolare il fabbisogno entalpico del reattore, oppure essere in parte inviata anche allo stripper **S**, nel qual caso essa viene utilizzata anche come mezzo di stripping o come corrente di trasporto di agenti passivanti quali ossigeno o acqua ossigenata, secondo quanto noto nella tecnica.

Preferibilmente almeno 80%, più preferibilmente almeno 95%, dell'anidride carbonica fresca, dopo compressione, viene inviata al reattore, e la parte restante alimentata al condensatore **C**.

L'alimentazione complessiva del reattore è costituita dalle correnti **3** e **4**, quest'ultima con un contenuto di acqua molto limitato, in parte derivante dalla eventuale formazione di urea già nel condensatore del carbammato di ammonio **C**. Secondo la presente invenzione, il reattore opera così preferibilmente con un'alimentazione complessiva in cui il rapporto molare tra acqua e CO₂ è inferiore a 0,4.

La corrente liquida **5** scaricata dal reattore **R** mediante il troppopieno **T**, contenente urea, acqua, ammoniaca e carbammato di ammonio, viene alimentata alla testa dello stripper **S**, insieme con la corrente portata dalla linea **8**, contenente almeno il 50 %, preferibilmente da 80 a 100 % di detta quarta miscela liquida dello stadio (d). La parte eventualmente restante di detta quarta miscela liquida viene prelevata tramite la valvola **V2** e inviata al condensatore

C, o direttamente (opzione non mostrata in figura 1), oppure tramite la linea **12**, che confluiscce nella linea **6**.

La parte di detta quarta miscela liquida alimentata allo stripper **S** alla pressione di esercizio del ciclo di sintesi dell'urea, viene portata ad una temperatura più preferibilmente compresa tra 160 e 210 °C nello scambiatore **F**, per scambio termico tra la corrente proveniente da **P** e alimentata mediante la linea **2** ad una temperatura tra 70 e 100°C, e la corrente **7**, costituita dalla seconda miscela liquida uscente dallo stripper **S** ad una temperatura tra 180 e 220 °C.

In accordo con la presente invenzione, lo scambiatore termico **F** utilizzabile per il preriscaldamento della quarta miscela liquida proveniente dalla sezione **P**, è preferibilmente uno scambiatore a superficie del tipo a fascio tubiero e mantello. In tale scambiatore, i fluidi da trattare passano rispettivamente attraverso dei tubi raccolti dentro un recipiente di forma cilindrica oppure nello spazio circostante, chiamato mantello. È facoltà del tecnico del ramo la scelta di quale fluido far transitare rispettivamente nel mantello o nei tubi.

In un tipico scambiatore a fascio tubiero e mantello si distinguono in particolare le seguenti parti:

- le testate di estremità (testa posteriore e testa anteriore), che delimitano il volume costituito dalla parte interna dei tubi e che è detto lato tubi.
- i tubi stessi che sono fissati ad una lamiera forata di forte spessore detta piastra tubiera. L'accoppiamento tra tubi e fascia tubiera può avvenire tramite "mandrinatura" e successiva saldatura oppure tramite filettatura.
- l'involucro esterno (o mantello), che delimita il volume esterno ai tubi, detto lato mantello.

Al mantello fanno capo due bocchelli flangiati riservati al fluido che si deve riscaldare mentre le due testate di estremità hanno ognuna un singolo bocchello flangiato riservato al fluido che si deve raffreddare.

Nel mantello preferibilmente sono presenti dei piatti di lamiera trasversali detti diaframmi che hanno lo scopo di controllare il regime idraulico nel mantello stesso.

In detto scambiatore **F**, il fluido di corrente **7** entra preferibilmente nello

scambiatore lato tubi e si raffredda scaldando la soluzione di corrente **2**, che entra preferibilmente lato mantello e si riscalda. Lo scambio di calore avviene preferibilmente in controcorrente.

La corrente **2** uscente da **P**, che trasporta detta quarta miscela liquida di riciclo, è portata, mediante una pompa non mostrata in fig. 1, ad una pressione sostanzialmente uguale a quella dello stripper **S** e dell'intero ciclo di sintesi, secondo quanto in uso nei noti processi di sintesi dell'urea del tipo a riciclo totale. Lo scambiatore **F** opera conseguentemente con fluidi lato tubo e lato mantello sostanzialmente alla stessa pressione e non necessita di tubi con elevato spessore, aumentando l'efficienza dello scambio termico.

Essendo posto a contatto con fluidi ad alto potenziale corrosivo, lo scambiatore **F** è preferibilmente costruito con materiali pregiati, in acciaio inossidabile, titanio o zirconio, o una combinazione di essi, più preferibilmente, per ragioni di minor costo, in stainless steel 25.22.2 Cr.Ni.Mo. Il corpo di forza esterno, necessario a sostenere l'elevata pressione all'interno dello scambiatore, è generalmente in acciaio al carbonio di adeguato spessore, secondo le specifiche di progetto, rivestito internamente con uno o più dei detti materiali pregiati.

Secondo una possibile variante del processo della presente invenzione, non mostrata in figura 1, la fase gassosa eventualmente presente in testa al reattore **R**, anziché essere convogliata nella linea **5** in miscela con il liquido, può essere prelevata separatamente dalla testa del reattore ed inviata, in tutto o in parte, al fondo dello stripper **S**, con funzione sia di gas di trascinamento, per favorire la decomposizione-stripping nello stadio (b), sia di agente di passivazione delle superfici metalliche esposte a corrosione, in quanto contenente tracce di ossigeno eventualmente introdotte con l'alimentazione della CO₂. Tale variante è nota al tecnico del ramo e analogamente descritta, ad esempio, per un diverso processo di sintesi dell'urea, nella domanda di brevetto europeo EP 751121.

La corrente gassosa scaricata dalla testa dello stripper **S**, contenente NH₃ e CO₂ e avente un basso contenuto di acqua, preferibilmente inferiore al 15% in peso e, più preferibilmente compresa tra 2 e 10 % in peso, viene inviata al condensatore **C** tramite la linea **6**. Qui viene fatta condensare, ad una pressione simile o di poco inferiore a quella del reattore e alla più elevata temperatura

possibile, preferibilmente superiore a 150 °C, per ottenere una corrente liquida (terza miscela liquida) contenente prevalentemente carbammato di ammonio e ammogniaca, oltre a minori quantità di acqua ed, eventualmente, di urea. Quest'ultima si può formare durante lo stadio di condensazione in quanto la minore quantità di acqua presente crea le condizioni operative favorevoli a spostare parzialmente a destra l'equilibrio chimico (1b) precedentemente riportato. La corrente liquida così ottenuta viene alimentata al reattore **R** attraverso la linea **10** e l'elettore **E**.

ESEMPIO

Al fine di illustrare ulteriormente lo scopo e i vantaggi della presente invenzione, ne viene fornito nel seguito un esempio pratico, il quale, tuttavia, non costituisce in alcun modo una limitazione della portata delle rivendicazioni. Nell'esempio pratico di realizzazione, le composizioni delle diverse correnti vengono date facendo riferimento ai componenti base urea, ammogniaca, anidride carbonica e acqua, indipendentemente dal fatto che l'anidride carbonica, nelle correnti liquide ad alta pressione contenenti ammogniaca libera, è sostanzialmente in forma di carbammato di ammonio.

Un processo per la sintesi dell'urea secondo la presente invenzione opera alimentando allo stripper **S** la corrente di recupero proveniente dalla sezione **P** di separazione e purificazione dell'urea, dopo averla preriscaldato nello scambiatore **F**. Viene fatto riferimento allo schema riportato nella figura 1.

Dalle linee **3** e **4** vengono alimentati al reattore **R**, rispettivamente 741 kg/h di CO₂ fresca (contenente 8 kg/h di inerti) e 300 kg/h di CO₂ di riciclo sotto forma di carbammato di ammonio. La corrente **4** contiene inoltre 1517 kg/h di ammogniaca (libera o come carbammato ammonico) e 75 kg/h di acqua. Tale contenuto di acqua è fortemente ridotto, in proporzione, rispetto agli usuali processi a riciclo totale noti nell'arte.

Il reattore opera a 15,5 MPa e 190°C, con rapporti N/C = 3,8 e H/C = 0,18.

La corrente liquida **5** scaricata dal troppopieno **T** del reattore, che contiene tutta l'urea prodotta e costituisce detta prima miscela liquida avente una temperatura di 190 °C, è caratterizzata in particolare dalle seguenti portate:

Urea = 1000 kg/h

$$\text{H}_2\text{O} = 375 \text{ kg/h}$$

$$\text{CO}_2 = 300 \text{ kg/h}$$

$$\text{NH}_3 = 950 \text{ kg/h}$$

$$\text{Inerti} = 8 \text{ kg/h}$$

5 La conversione (moli di urea prodotta/moli di CO₂ alimentata) ottenuta nel reattore è del 71%.

La corrente **5** è fatta confluire con la corrente **8**, proveniente dalla sezione **P** di purificazione e concentrazione dell'urea attraverso lo scambiatore di calore **F**, in cui è stata portata alla temperatura di 200°C, la quale corrente contiene 10 tutto il carbammato ammonico di riciclo dalle sezioni di separazione a media o bassa pressione. Complessivamente la corrente risultante alimentata in testa allo stripper **S** ad una T = 193 °C, è così costituita:

$$\text{Urea} = 1000 \text{ kg/h}$$

$$\text{H}_2\text{O} = 573 \text{ kg/h}$$

$$15 \quad \text{CO}_2 = 418 \text{ kg/h}$$

$$\text{NH}_3 = 1292 \text{ kg/h}$$

$$\text{Inerti} = 8 \text{ kg/h}$$

Lo stripper **S** opera a circa 15 Mpa, ad una temperatura di fondo di 208°C, senza immissione di gas di stripping, ma utilizzando la stessa ammoniaca vaporizzata dal liquido, dove è presente in largo eccesso, come gas di trascinamento (cosiddetta modalità in autostripping). L'energia fornita allo stripper con vapore saturo alla pressione di 21 MPa è di circa 200 Kcal/kg_{UREA}.

Dalla testa dello stripper **S** viene scaricata una corrente gassosa **6** (prima miscela gassosa), contenente una minima quantità di acqua e caratterizzata 25 dalla seguente composizione:

$$\text{NH}_3 = 777 \text{ kg/h}$$

$$\text{CO}_2 = 303 \text{ kg/h}$$

$$\text{H}_2\text{O} = 75 \text{ kg/h}$$

$$\text{inerti} = 8 \text{ kg/h}$$

30 Dal fondo dello stripper viene scaricata una corrente liquida **7** alla temperatura di 208 °C, costituita da:

$$\text{Urea} = 1000 \text{ kg/h}$$

$$\begin{aligned}\text{NH}_3 &= 515 \text{ kg/h} \\ \text{CO}_2 &= 115 \text{ kg/h} \\ \text{H}_2\text{O} &= 498 \text{ kg/h}\end{aligned}$$

che viene inviata come fluido riscaldante allo scambiatore **F**, e successivamente,
5 tramite la linea **9**, agli stadi di purificazione e concentrazione dell'urea nella
seziona **P**.

Il condensatore **C** riceve la corrente gassosa **6**, e, operando a pressioni di circa 15 MPa e temperatura di 155°C, secondo le usuali condizioni di esercizio dei processi a riciclo totale noti nell'arte, restituisce una corrente liquida (terza miscela liquida) contenente carbammato di ammonio e ammoniaca, con una piccola quantità di acqua, la quale è alimentata al reattore **R** tramite, in sequenza, la linea **10**, l'elettore **E** e la linea **4**. In tali condizioni di temperatura e pressione non si ha formazione di solidi per cristallizzazione. Il condensatore è costituito da una apparecchiatura a fascio tubiero del tipo Kettle, con asporto di calore mediante formazione, nel mantello, di vapore a media o bassa pressione.
10
15

Dalla testa del condensatore **C** è prelevata una corrente gassosa **11** contenente gli inerti (8 kg/h) diluiti in poca ammoniaca (50 kg/h) e CO₂ (3 kg/h), la quale è inviata alla stessa sezione **P** di purificazione e concentrazione dell'urea per la definitiva separazione degli inerti **I**, che sono spurgati dalla linea **16**.

L'elettore **E** riceve dalla sezione **P** una corrente liquida di ammoniaca sostanzialmente pura tramite la linea **1**, avente una portata di 790 kg/h, la quale contiene tutta l'alimentazione di ammoniaca fresca e una parte dell'ammoniaca di riciclo. Tale corrente di ammoniaca è compressa (con una pompa non mostrata in figura 1) ad una pressione leggermente superiore a quella del reattore in modo da essere utilizzata come fluido di spinta (driving fluid) della miscela proveniente dal condensatore **C** mediante la linea **10**, avente la seguente composizione:
20
25
30

$$\begin{aligned}\text{NH}_3 &= 727 \text{ kg/h} \\ \text{CO}_2 &= 300 \text{ kg/h} \\ \text{H}_2\text{O} &= 75 \text{ kg/h}\end{aligned}$$

e formare in tal modo la corrente **4** di alimentazione al reattore **R**.

La sezione **P** di purificazione e concentrazione dell'urea comprende, nel caso

particolare, le tipiche sezioni di separazione a media e bassa pressione, e la sezione di concentrazione caratterizzanti il tradizionale Processo Urea SNAMPROGETTI, il cui schema generale è riportato, ad esempio, a pag. 612 della pubblicazione "Encyclopedia of Chemical Technology", precedentemente menzionata, e i cui dettagli costruttivi e di processo non sono comunque rilevanti ai fini dell'illustrazione della presente invenzione.

Dalla sezione **P** vengono recuperati 1000 kg/h di urea pura mediante la linea **14**, e 300 kg/h di acqua dalla linea **15**, mentre sono alimentati, mediante la linea **13**, 567 kg/h di ammoniaca fresca. Inoltre, dalla sezione **P** si ottiene, oltre alla corrente **1** di ammoniaca liquida di cui si è detto sopra, una corrente **2** (quarta miscela liquida) di riciclo del carbammato di ammonio avente la seguente composizione:

$$\text{NH}_3 = 342 \text{ kg/h}$$

$$\text{CO}_2 = 118 \text{ kg/h}$$

$$\text{H}_2\text{O} = 198 \text{ kg/h}$$

La miscela uscente da **P** mediante la linea **2** ha una temperatura di 90 °C, e prima di essere alimentata allo stripper **S** insieme alla corrente **5**, è sottoposta a riscaldamento fino a 200 °C (linea 8) per scambio termico nello scambiatore **F** con la corrente **7** proveniente da fondo stripper a 208 °C, la quale si raffredda a 150 °C e viene inviata, tramite la linea **9** e la valvola di depressurizzazione **V1**, alla separazione e purificazione dell'urea nella sezione **P**. Lo scambiatore termico **F** opera in controcorrente facendo transitare lato tubi la corrente calda uscente dallo stripper **S** e lato mantello quella di riciclo uscente dalla sezione **P**. Lo scambiatore utilizzato è del tipo a singolo passaggio, in quanto, sia lato tubi che lato mantello, i fluidi attraversano lo scambiatore una sola volta. Nel caso esemplificato lo scambiatore **F** è costruito in stainless steel 25.22.2 Cr.Ni.Mo e dotato di 20 tubi aventi lunghezza 6m e diametro 150 mm. I tubi sono saldati direttamente alla piastra tubiera.

Il procedimento di sintesi dell'urea sopra esemplificato è caratterizzato da una conversione della CO₂ ad urea, cioè il rapporto molare (urea prodotta)/(CO₂ alimentata a **R**)X100, pari al 71%. Tale valore, più elevato di quanto normalmente ottenuto nei processi industriali a riciclo totale noti nell'arte, è

allineato con il valore (73%) di conversione del processo descritto nel citato brevetto europeo n. 727414. Tuttavia, in accordo con la presente invenzione, è possibile condurre il processo di sintesi con un controllo molto più versatile del livello termico dello stripper, riuscendo in particolare, specialmente quando il
5 processo sia condotto in un impianto ottenuto per modifica (o revamping) di un impianto preesistente, ad utilizzare la stessa apparecchiatura di decomposizione e stripping senza incorrere in rischi di intasamento e overflow. In assenza dello scambio termico che caratterizza la presente invenzione, un processo analogo a quello sopra esemplificato richiede uno stripper con una superficie di scambio
10 circa il 30 % più ampia.

Sono ovviamente possibili numerose variazioni e modifiche del procedimento sopra descritto, le quali sono comunque da considerare pienamente entro la portata della presente invenzione.

15

Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la sintesi di urea da ammoniaca e anidride carbonica con formazione di carbammato di ammonio come intermedio, comprendente i seguenti stadi:

- 5 (a) far reagire ammoniaca e anidride carbonica, come tali o sotto forma di carbammato di ammonio, con un rapporto molare NH_3/CO_2 compreso tra 2,3 e 6, a temperature comprese tra 140 e 215°C, e pressioni comprese tra 12 e 25 MPa, con formazione di una prima miscela liquida contenente urea, carbammato di ammonio, acqua e ammoniaca;
- 10 (b) alimentare detta prima miscela liquida ad uno stadio di decomposizione-stripping per effettuare la decomposizione di almeno una parte, preferibilmente dal 50 al 99%, del carbammato di ammonio in ammoniaca e anidride carbonica, operando sostanzialmente alla stessa pressione di detto stadio (a) di reazione e a temperature comprese tra 160 e 240°C, e sottoporre simultaneamente detta miscela liquida a stripping con formazione di una prima miscela gassosa contenente ammoniaca e anidride carbonica, e di una seconda miscela liquida contenente urea, acqua, ammoniaca e carbammato di ammonio;
- 15 (c) condensare almeno il 50 % di detta prima miscela gassosa in uno stadio di condensazione, operando sostanzialmente alla stessa pressione di detto stadio (a), con formazione di una terza miscela liquida contenente carbammato di ammonio, ammoniaca e possibilmente urea, alimentata, direttamente o indirettamente, allo stadio di reazione (a);
- 20 (d) recuperare l'urea contenuta in detta seconda miscela liquida in uno o più stadi successivi di decomposizione e separazione (P) con formazione di una quarta miscela liquida contenente acqua, ammoniaca e carbammato di ammonio ed, eventualmente, di una fase liquida contenente sostanzialmente ammoniaca;
- 25 (e) alimentare almeno una parte di detta quarta miscela liquida formata nello stadio (d), preferibilmente dal 50 al 100%, a detto stadio (b) di decomposizione-stripping, inviando la parte eventualmente rimanente a detto stadio di reazione (a), oppure, preferibilmente, a detto stadio di

condensazione (c);

caratterizzato dal fatto che detta quarta miscela liquida alimentata in tutto o in parte a detto stadio di decomposizione-stripping (b) è preriscaldata mediante scambio termico con una qualsiasi delle suddette miscele formate negli stadi (a), (b) o (c).

- 5 2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui detta quarta miscela liquida è preriscaldata per scambio termico con detta prima miscela gassosa, o preferibilmente, detta seconda miscela liquida, formate nello stadio (b).
- 10 3. Procedimento secondo una delle rivendicazioni 1 o 2, in cui detto rapporto NH₃/CO₂ nel reattore è compreso tra 3,0 e 5,0.
4. Procedimento secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui detto stadio di reazione (a) è condotto a temperature comprese fra 170 e 205°C e a pressioni comprese fra 14 e 18 MPa.
- 15 5. Procedimento secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui detto stadio (b) di decomposizione-stripping è condotto a temperature comprese tra 180 e 220 °C, in condizioni di auto-stripping.
6. Procedimento secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui la temperatura iniziale di detta quarta miscela liquida è compresa tra 70 e 120 °C e la variazione di temperatura nel preriscaldamento è compresa tra 30 e 20 140 °C, preferibilmente tra 60 e 130 °C.
7. Procedimento secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui il rapporto molare iniziale H₂O/CO₂ in detto stadio (a) di reazione è compreso tra 0,10 e 0,35.
- 25 8. Procedimento secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui detta quarta miscela liquida preriscaldata viene fatta confluire con detta prima miscela liquida prima di essere alimentata allo stadio (b) di decomposizione-stripping.
9. Procedimento secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui detta quarta miscela liquida rappresenta dal 25 al 35 % in peso rispetto a detta seconda miscela liquida.
- 30 10. Procedimento secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui

detta fase liquida contenente ammoniaca prodotta nello stadio (d) è alimentata, come riciclo, a detto stadio di reazione (a).

11. Metodo per migliorare la resa di un esistente procedimento per la produzione dell'urea, il quale operi con una sezione di sintesi ad alta pressione comprendente almeno uno stadio di (auto)stripping da cui è ottenuta una corrente liquida contenente urea e una corrente gassosa contenente ammoniaca e anidride carbonica, e successivi stadi di purificazione e concentrazione dell'urea, dai quali si ottiene una soluzione acquosa di riciclo contenente carbammato di ammonio, in cui detta soluzione acquosa viene alimentata, in tutto o in parte, preferibilmente dal 50 al 100%, a detto stadio di (auto)stripping, caratterizzato dal fatto che detta soluzione acquosa è preriscaldata mediante scambio termico con detta corrente liquida contenente urea o detta corrente gassosa prima di essere alimentata in tutto o in parte a detto stadio di (auto)stripping.
- 15 12. Metodo per modificare un preesistente impianto per la sintesi diretta dell'urea a partire da ammoniaca e anidride carbonica comprendente:
- un loop di sintesi ad elevata pressione comprendente un reattore **R**, un decompositore-stripper **S**, un condensatore per la formazione del carbammato di ammonio **C**,
 - una sezione a media-bassa pressione **P** di separazione e purificazione dell'urea,
 - una linea di connessione fluida L1 per l'invio di carbammato ammonico di riciclo a temperatura T1 a detto decompositore-stripper **S**;
 - una linea di connessione fluida L2 per l'invio di una corrente liquida a temperatura T2 > T1, comprendente urea, acqua e carbammato ammonico residuo a detta sezione P;
- 20 caratterizzato dal fatto che uno scambiatore di calore **F** viene posizionato in modo da effettuare uno scambio termico tra i fluidi in dette linee L1 e L2, senza contatto tra i fluidi stessi.
- 25 13. Metodo in accordo con la precedente rivendicazione 12 in cui la differenza $\Delta T = T_2 - T_1$ è compresa tra 60 e 140 °C.

Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

CLAIMS

1. A process for the synthesis of urea from ammonia and carbon dioxide with the formation of ammonium carbamate as intermediate, comprising the following steps:
 - 5 a. reacting ammonia and carbon dioxide as such or in the form of ammonium carbamate, with a NH_3/CO_2 molar ratio ranging from 2.3 to 6, at temperatures ranging from 140 to 215°C and pressures ranging from 12 to 25 MPa, with the formation of a first liquid mixture containing urea, ammonium carbamate, water and ammonia;
 - 10 b. feeding said liquid mixture to a decomposition-stripping step to effect the decomposition of at least an aliquot, preferably from 50 to 99%, of the ammonium carbamate into ammonia and carbon dioxide, substantially operating at the same pressure of said reaction step (a) and at temperatures ranging from 160 to 240°C, simultaneously subjecting said liquid mixture to stripping with the formation of a first gaseous mixture containing ammonia and carbon dioxide, and a second liquid mixture containing urea, water, ammonia and ammonium carbamate;
 - 15 c. condensing at least 50% of said first gaseous mixture in a condensation step, substantially operating at the same pressure as said step (a), with the formation of a third liquid mixture containing ammonium carbamate, ammonia and possibly urea, directly or indirectly fed to the reaction step (a);
 - 20 d. recovering the urea contained in said second liquid mixture in one or more consecutive decomposition and separation steps (P), with the formation of a fourth liquid mixture containing water, ammonia and ammonium carbamate and, possibly, a liquid phase substantially containing ammonia;

- e. feeding at least an aliquot of the fourth liquid mixture formed in step (d), preferably from 50 to 100%, to said decomposition-stripping step (b), sending the part possibly remaining to said reaction step (a), or, 5 preferably, to said condensation step (c); characterized in that said fourth liquid mixture totally or partially fed to said decomposition-stripping step (b), is preheated by thermal exchange with any of the above mixtures formed in steps (a), (b) or (c).
- 10 2. The process according to claim 1, wherein said fourth liquid mixture is preheated by thermal exchange with said first gaseous mixture, or preferably, said second liquid mixture formed in step (b).
3. The process according to claim 1 or 2, wherein said 15 NH_3/CO_2 ratio in the reactor ranges from 3.0 to 5.0.
4. The process according to any of the previous claims, wherein said reaction step (a) is carried out at temperatures ranging from 170 to 205°C and pressures ranging from 14 to 18 MPa.
- 20 5. The process according to any of the previous claims, wherein said decomposition-stripping step (b) is carried out at temperatures ranging from 180 to 220°C under self-stripping conditions.
6. The process according to any of the previous claims, 25 wherein the initial temperature of said fourth liquid mixture ranges from 70 to 120°C and the temperature variation during the preheating ranges from 30 to 140°C, preferably from 60 to 130°C.
7. The process according to any of the previous claims, 30 wherein the initial $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ molar ratio in said reaction step (a) ranges from 0.10 to 0.35.
8. The process according to any of the previous claims,

wherein said fourth preheated liquid mixture is joined with said first liquid mixture before being fed to the decomposition-stripping step (b).

9. The process according to any of the previous claims,
5 wherein said fourth liquid mixture represents from 25 to 35% by weight with respect to said second liquid mixture.

10. The process according to any of the previous claims, wherein said liquid phase containing ammonia produced in step (d) is fed, as recycling, to said reaction step (a).

11. A method for enhancing the yield of an existing process for the production of urea, which operates with a high-pressure synthesis section comprising at least one (self)stripping step from which a liquid stream containing urea and a gaseous stream containing ammonia and carbon dioxide are obtained, and subsequent purification and concentration steps of urea, from which a recycled aqueous solution containing ammonium carbamate is obtained, wherein said aqueous solution is fed, totally or partially, preferably from 50 to 100%, to said (self)stripping step, characterized in that said aqueous solution is preheated by thermal exchange with said liquid stream containing urea or said gaseous stream, before being fed, either totally or partially, to said (self)stripping step.

25 12. A method for modifying a pre-existing plant for the direct synthesis of urea starting from ammonia and carbon dioxide, comprising:

- a high-pressure synthesis loop comprising a reactor **R**, a decomposer-stripper **S**, a condenser for the formation 30 of ammonium carbamate **C**,
- a medium-low pressure section **P** for the separation and purification of urea,

- a fluid connection line L1 for sending recycled ammonium carbamate at a temperature T1 to said decomposer-stripper **S**;

- a fluid connection line L2 for sending a liquid stream at a temperature $T_2 > T_1$, comprising urea, water and residual ammonium carbamate to said section **P**;

characterized in that a heat exchanger **F** is positioned so as to effect a thermal exchange between the fluids in said lines L1 and L2, with no contact between the same fluids.

13. The method according to the previous claim 12, wherein the difference $\Delta T = T_2 - T_1$ ranges from 60 to 140°C.

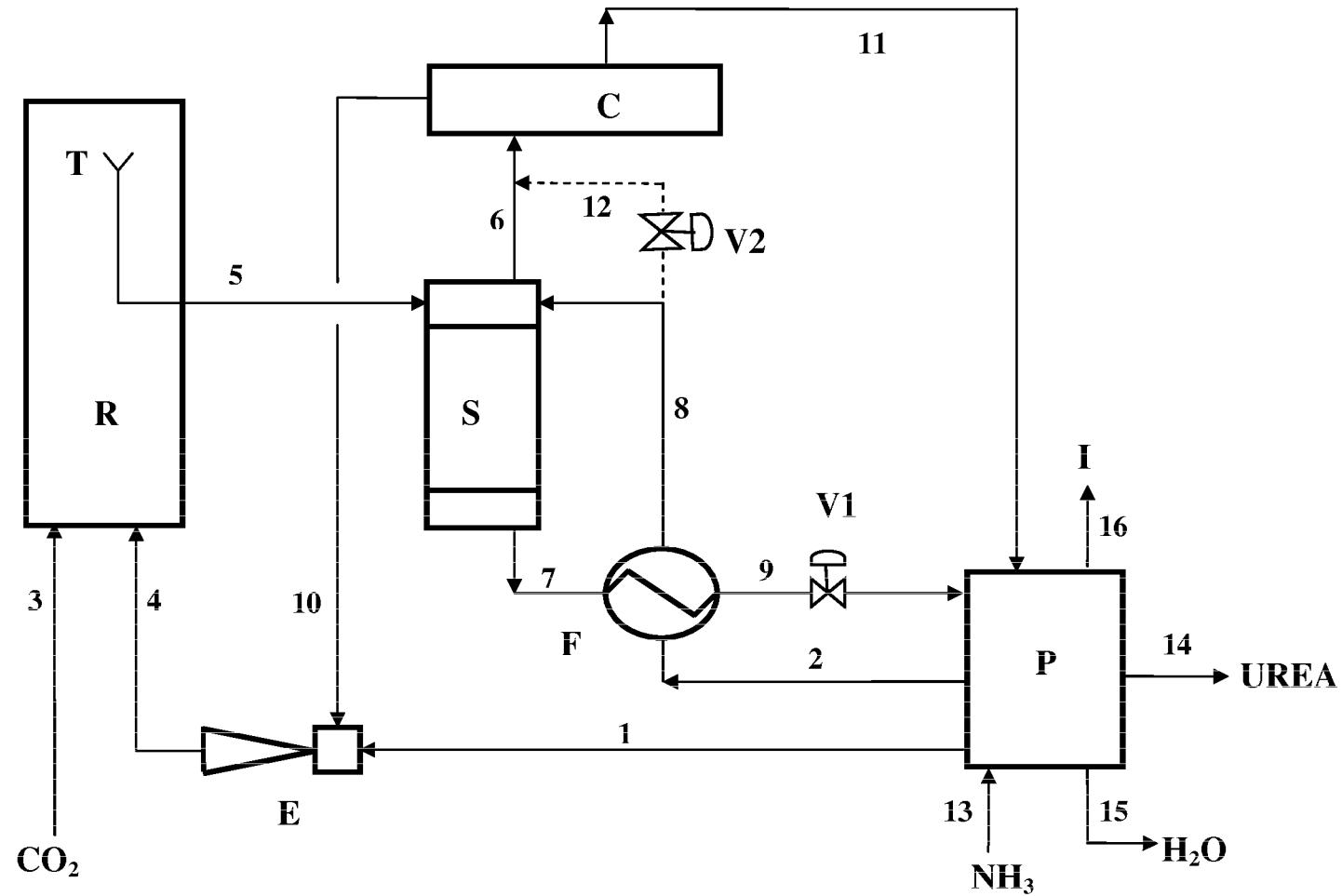


FIGURA 1