



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101996900549536
Data Deposito	17/10/1996
Data Pubblicazione	17/04/1998

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	07	C		

Titolo

PROCEDIMENTO PER LA SINTESI DI UREA DA ANIDRIDE CARBONICA E AMMONIACA

MI 96 A 2152

Descrizione dell'invenzione avente per titolo

"PROCEDIMENTO PER LA SINTESI DI UREA DA ANIDRIDE CARBONICA ED AMMONIACA"

A nome EUROTECNICA Contractors and Engineers S.p.A., di nazionalità italiana, con sede a MILANO - Corso Buenos Aires 63.

Inventore: - LAGANA' Vincenzo

17 OTT. 1996

La presente invenzione concerne un procedimento perfezionato per la produzione di urea da ammoniaca ed anidride carbonica. Più particolarmente la presente invenzione è diretta ad un processo per la produzione di urea nel quale il carbammato, ottenuto come sottoprodotto della sintesi, viene decomposto mediante stripping con ammoniaca allo scopo di recuperare l'urea e riciclare alla sintesi i gas ottenuti nella sezione di stripping.

E' noto che i processi di produzione di urea attualmente in uso prevedono a valle del reattore di sintesi una sezione di decomposizione del carbammato allo scopo di ottenere una soluzione di urea, che viene eventualmente inviata ad altri stadi di purificazione, ed una miscela di gas di stripping costituiti da ammoniaca ed anidride carbonica ed acqua che sono riciclati alla sintesi. In questi processi la decomposizione del carbammato viene provocata dalla reazione (o stripping) con uno dei reagenti, (ammoniaca o anidride carbonica) oppure, più recentemente dallo stripping in serie con ambedue i reagenti. In questi processi è stato suggerito di eseguire la reazione di sintesi e lo stripping sostanzialmente alla stessa pressione per evitare di dover pompare la miscela dei gas, provenienti dallo stripping e ricondensati sotto forma di carbammato, alla sezione di sintesi di urea.

Si pensava infatti che operando in condizioni isobare si ricavasse un doppio beneficio: da un lato si aveva un risparmio energetico e dall'altro si evitava l'uso di pompe per far circolare un liquido corrosivo come il carbammato.

D'altra parte l'esecuzione della reazione di sintesi in condizioni isobare rispetto allo stripping presentava l'inconveniente che per mantenere la stessa pressione nella sintesi il

Q

rapporto tra ammoniaca ed anidride carbonica non poteva superare certi valori, determinando così una diminuzione della resa che, come è noto, è tanto maggiore quanto più alto è detto rapporto.

E' stato ora trovato, e ciò costituisce un oggetto della presente invenzione, che è possibile ottenere urea per sintesi da anidride carbonica ed ammoniaca con elevate rese e con conseguente risparmio energetico mediante un processo nel quale la sezione di sintesi opera ad una pressione più elevata di quella esistente nella zona di stripping. In particolare secondo il processo della presente invenzione la reazione di sintesi di urea viene condotta con un rapporto molare fra ammoniaca e anidride carbonica compreso tra 4 e 5, ad una pressione compresa tra 180 e $250 \cdot 10^2 \text{ KPa}$ ($180 - 250 \cdot 10^2 \text{ KPa}$) e ad una temperatura compresa tra 170 e 250°C ; la sezione di stripping opera con ammoniaca ad una pressione compresa tra 110 e $160 \cdot 10^2 \text{ KPa}$.

Con il processo della presente invenzione la conversione in urea è superiore al 70%, mentre nei normali processi isobari noti nella tecnica la conversione in urea non raggiunge il 65%.

Questa maggiore resa di conversione, ottenibile secondo il processo della presente invenzione, e la conseguente riduzione della quantità di carbammato da decomporre e riciclare, compensa ampiamente, come si vedrà nel seguito, l'inconveniente derivato dal dover pompare la soluzione di carbammato dalla sezione di stripping e di condensazione al reattore di sintesi dell'urea. C'è infatti da tenere presente che le pompe centrifughe utilizzabili attualmente per il riciclo del carbammato sono ormai completamente affidabili e non presentano gli inconvenienti di scarsa affidabilità che si temevano in passato quando venivano utilizzate pompe alternative.

La conversione elevata ottenuta nel processo della presente invenzione permette di avere un ridotto consumo di vapore per la decomposizione del carbammato rispetto al consumo dei processi isobari. Inoltre l'effettuazione dello stadio di stripping con ammoniaca a pressioni nettamente più basse di quelle di sintesi, ed anche più basse di quelle normalmente praticate

nello stripping dei processi isobari, favorisce la decomposizione del carbammato lasciando nella soluzione concentrazioni di carbammato solo di pochi percento e riduce, quindi, l'onerosità dei trattamenti a valle dello stadio di stripping.

Il processo della presente invenzione può essere quindi così schematizzato.

La sintesi dell'urea viene condotta come sopra detto ad una pressione compresa tra $180 \cdot 10^2$ KPa e $250 \cdot 10^2$ KPa, mentre lo stripping con ammoniaca viene eseguito ad una pressione compresa tra $110 \cdot 10^2$ e $160 \cdot 10^2$ KPa.

I vapori provenienti dallo stadio di stripping vengono miscelati con una soluzione liquida di carbammato proveniente dalla sezione di decomposizione del carbammato a valle dello stadio di sintesi, del tipo noto nella tecnica, che opera ad una pressione generalmente inferiore o uguale a $22 \cdot 10^2$ KPa.

La miscela bifase così ottenuta viene fatta condensare completamente in una sezione detta di condensazione del carbammato operando sostanzialmente alla stessa pressione della sezione di stripping e il carbammato liquido risultante viene riciclato con una pompa alla zona di sintesi.

Il calore di condensazione del carbammato viene in parte direttamente impiegato per fornire il calore di decomposizione del carbammato residuo ancora presente nella soluzione di urea che esce dalla sezione di stripping mentre il calore di condensazione del carbammato decomposto in questo ultimo stadio può essere utilizzato per la produzione di vapore.

Il processo di produzione di urea della presente invenzione è particolarmente adatto alla integrazione con un processo di sintesi di melammina a partire da urea. Infatti il processo di produzione di melammina da urea fornisce come sottoprodotti ammoniaca, acqua e anidride carbonica che vengono condensati ottenendo una soluzione acquosa di carbammato che deve essere rimandata alla sezione di sintesi dell'urea. Secondo il processo della presente invenzione è possibile riciclare tale soluzione di carbammato senza inviare l'acqua in essa contenuta al reattore di sintesi dell'urea. Infatti, come si vedrà nella descrizione dettagliata

cc

fornita qui di seguito, la soluzione acquosa di carbammato viene unita al materiale che viene inviato alla sezione di stripping e quindi i vapori ottenuti vengono inviati dopo condensazione alla sintesi, mentre l'acqua resta nella soluzione di urea.

A titolo esemplificativo e non limitativo della presente invenzione riportiamo un esempio di realizzazione del processo di sintesi di urea. Per maggior chiarezza la descrizione del processo viene fatta con riferimento alla figura allegata nella quale è riportato uno schema a blocchi dell'impianto utilizzabile nella presente invenzione.

La CO_2 proveniente dai limiti di batteria dell'impianto viene compressa alla pressione di $230 \cdot 10^2$ KPa nel compressore 1 ed inviata al fondo del reattore di sintesi dell'urea 2. Al fondo del reattore 2 entrano sia il carbammato di riciclo, mediante la pompa 3, sia l'ammoniaca proveniente dalla pompa 4 e preriscaldata alla temperatura di 90°C nel preriscaldatore 5. Il reattore opera ad una pressione di testa di $226 \cdot 10^2$ KPa ed una temperatura di 195°C con una resa di conversione della CO_2 del 73%.

In testa al reattore 2 si ha una fase liquida contenente l'urea sintetizzata, il carbammato residuo, l'ammoniaca in eccesso e l'acqua di sintesi generata dalla disidratazione del carbammato ad urea, ed una fase di vapore contenente i gas inerti presenti nella CO_2 , l'aria di passivazione satura di ammoniaca, CO_2 ed acqua.

La soluzione liquida viene scaricata dal reattore 2 attraverso la valvola 6 mediante la quale la pressione viene ridotta a $130 \cdot 10^2$ KPa per entrare nello stripper 7 operante alla pressione di $130 \cdot 10^2$ KPa.

I vapori accumulatisi in testa al reattore vengono scaricati attraverso la valvola 8 ed entrano al fondo dello stripper 7 in modo che l'aria di passivazione, in essi contenuta, produca la sua azione anticorrosiva anche nello stripper 7.

La soluzione che entra in testa allo stripper di tipo a film cadente, viene riscaldata fino alla temperatura di 207°C mediante vapore alimentato nel mantello, il quale fornisce il calore necessario per la decomposizione della maggior parte del carbammato uscente dal reattore

2. La soluzione di urea non depurata completamente, attraverso la valvola 9, si espande alla pressione di $18 \cdot 10^2$ KPa per continuare nella sua depurazione, mentre il vapore uscente dalla testa dello stripper 7 entra in testa al condensatore carbammato 10A, attraverso l'eiettore 12 in cui questi vapori sono intimamente miscelati con la soluzione di carbammato proveniente dalla pompa 14, dopo essere stato preriscaldato fino alla temperatura di 100°C nel preriscaldatore 13.

La fase mista uscente dall'eiettore 12 entra nei tubi del condensatore 10A dove inizia la condensazione della fase vapore ed il calore di reazione per la formazione del carbammato viene ceduto alla soluzione proveniente dallo stripper per decomporre ulteriormente il carbammato residuo preriscaldando questa soluzione, che scorre nel mantello, fino ad una temperatura di 165°C , producendo una elevata fase vapore che viene allontanata dalla fase liquida nel separatore 15.

La soluzione accumulatasi nel separatore 15 viene fatta espandere attraverso la valvola 17 fino ad una pressione di $4,5 \cdot 10^2$ KPa ed entra nel mantello del condensatore carbammato 10B per ottenere una soluzione alla temperatura di 138°C contenente circa 70% di urea e pochissimo carbammato residuo, che viene raccolta nel separatore 16 dal quale vengono allontanate sia la fase vapore che la fase liquida per continuare il processo di decomposizione.

Il calore di questo stadio di decomposizione viene fornito dalla continuazione della condensazione del carbammato che avviene nei tubi del condensatore carbammato 10B.

La soluzione ed il vapore escono dal fondo del condensatore 10B e terminano la loro totale condensazione nel condensatore carbammato 11 ed entrano infine nel separatore 18 da cui il carbammato, mediante la pompa 3, viene riciclato al reattore 2, mentre i gas inerti saturi di ammoniaca, CO_2 ed acqua, attraverso la valvola 19, vengono iniettati nella soluzione di urea che esce dalla valvola 9 in modo da usare l'aria in essi contenuta come agente passivante del mantello del condensatore carbammato 10A.

Il calore di condensazione finale del carbammato viene usato per produrre vapore alla pressione di $4,5 \cdot 10^2$ KPa da usare nella sezione di concentrazione sotto vuoto della soluzione urea.

La soluzione di urea accumulata nel separatore 16 viene fatta espandere attraverso la valvola 20 alla pressione di $0,3 \cdot 10^2$ KPa ed entra nel fondo dell'evaporatore 21A per ottenere una soluzione ad una concentrazione dell'85%, ed il calore per raggiungere questo valore è fornito dalla condensazione dei vapori provenienti dal separatore 15 che vengono miscelati con la soluzione proveniente dalla pompa 26.

La soluzione di urea entra nell'evaporatore 21B, riscaldato con vapore alla pressione di $4,5 \cdot 10^2$ KPa, per raggiungere la concentrazione del 95% ed una temperatura di 130°C .

Infine la soluzione entra nel separatore 22 dove la fase vapore viene inviata al primo sistema sotto vuoto 28, mentre la soluzione di urea viene inviata al concentratore finale 23 che opera ad una pressione di $0,03 \cdot 10^2$ KPa ed una temperatura di 140°C per ottenere urea praticamente pura ad una concentrazione del 99,7%. Il calore per raggiungere questa concentrazione viene fornito dal vapore a $4,5 \cdot 10^2$ KPa che si condensa nel lato mantello.

L'urea uscente dal concentratore 23 entra nel separatore 24 dal quale la fase vapore viene inviata al secondo gruppo del vuoto 29, mentre l'urea fusa per mezzo della pompa 30 viene inviata in testa alla torre di prilling 31 dove viene spruzzata per ottenere il prodotto finito sotto forma di perline.

L'urea fusa cadendo lungo la torre di prilling si solidifica mediante il raffreddamento con l'aria che sale nella torre.

L'urea fusa contiene una piccola quantità di ammoniaca libera, che passando nell'aria, causerebbe un inquinamento quando questa entra nell'atmosfera.

Per ridurre il contenuto di ammoniaca libera sulla mandata della pompa 30 viene iniettata nell'urea fusa della CO_2 38 che reagendo con l'ammoniaca produce carbammato abbassando così il livello di emissione dalla testa della torre 31.

Q

Il fluido bifase uscente dal mantello dell'evaporatore 21A viene inviato nel preriscaldatore ammoniac 5 per essere ulteriormente condensato ed infine entra sul fondo della colonna 32 in cui si forma una fase liquida di carbammato sul fondo mentre dalla testa esce ammoniac pura in fase vapore.

Il calore di formazione del carbammato viene asportato mediante il riflusso di ammoniac pura entrante in testa alla colonna 32.

Il carbammato di fondo, mediante la pompa 14, entra nel preriscaldatore 13 in cui il calore di preriscaldamento viene fornito dal vapore uscente dalla testa del separatore 16, quindi la fase mista viene inviata al condensatore finale 25 unitamente alla soluzione di carbammato 39 proveniente dalla sezione di trattamento delle condense di processo non rappresentato nello schema.

Il carbammato uscente dal condensatore 25 viene raccolto nel serbatoio 27 da cui il carbammato viene riciclato mediante la pompa 26 come precedentemente descritto.

L'ammoniaca in fase vapore uscente dalla testa della colonna 32 entra nel condensatore 33 dove l'ammoniaca viene condensata e raccolta nel serbatoio 34 dal quale viene prelevata dalla pompa 35 che invia l'ammoniaca sia in testa alla colonna 31, come riflusso, sia alla pompa 4 che manderà l'ammoniaca al reattore 2 dopo essere stata preriscaldata nello scambiatore 5.

I gas inerti che si accumulano nel serbatoio 34 sono saturi di ammoniac alla temperatura di 43°C ed una pressione di $18 \cdot 10^2$ KPa e prima di essere scaricati all'aria devono essere lavati nella colonna 36 con ammoniac fresca 40 proveniente dal limite di batteria, generalmente ad una temperatura di -34°C per ridurre il contenuto di ammoniac al minimo possibile.

Dopo aver descritto il processo nel suo insieme è importante citare il caso in cui a valle dell'impianto urea opera un impianto melammina.

E' noto che l'impianto melammina produce una certa quantità di vapori di NH_3 , CO_2 , H_2O che vengono condensati nell'impianto di melammina stesso, mentre il carbammato liquido ottenuto deve essere riciclato all'impianto urea per essere ritrasformato in urea.

Per evitare di alimentare l'acqua di questo carbammato di riciclo al reattore urea, è bene che il riciclo del carbammato, attraverso la linea 37, venga unito alla soluzione di urea che esce dal reattore 2 dopo la valvola di espansione 6 e venga unitamente ad essa inviato allo stripper 7.

In questo modo solo circa il 10% dell'acqua entrante con questo riciclo esce con il vapore dalla testa dello stripper 7 e ricicla al reattore, mentre il rimanente 90% viene scaricato dal fondo dello stripper 7 ed eliminato insieme alla soluzione di urea che passa attraverso le fasi di concentrazione successive come descritto in precedenza.

A chiarimento del processo diamo ora un esempio numerico.

ESEMPIO

Per l'esecuzione dell'esempio numerico ci riferiamo ad un impianto urea avente una capacità nominale di 1000 t/d.

Il reattore opera nelle condizioni seguenti:

Rapporti molari: $\text{NH}_3/\text{CO}_2 = 4,1$ $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2 = 0,5$

Temperatura: 199°C pressione 198.10^2 KPa

In queste condizioni la resa del reattore è del 71,5% e la composizione della soluzione è la seguente:

NH_3	44125 kg/h	37,00 % in peso
CO_2	12204 kg/h	10,23 % in peso
H_2O	21246 kg/h	17,82 % in peso
<u>UREA</u>	<u>41667 kg/h</u>	<u>34,95 % in peso</u>
Totale	119242 kg/h	

Il carbammato contenuto nella soluzione è 21634 kg/h.

Un reattore che opera in un processo di stripping isobarico ha le seguenti condizioni:

Rapporti molari: $\text{NH}_3/\text{CO}_2 = 3,5$ $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2 = 0,5$

Temperatura: 189°C pressione $145 \cdot 10^2$ KPa

In queste condizioni la resa del reattore è del 64,3% e la composizione della soluzione è la seguente:

NH_3	40653 kg/h	33,46 % in peso
CO_2	16967 kg/h	13,96 % in peso
H_2O	22221 kg/h	18,29 % in peso
<u>UREA</u>	<u>41667 kg/h</u>	<u>34,29 % in peso</u>
Totale	121507 kg/h	

Il carbammato contenuto nella soluzione è 30078 kg/h.

Come si può notare nel caso di un processo di stripping isobarico il carbammato da decomporre è 8444 kg/h in più (pari al 39%) con un consumo energetico di 6249000 kcal/h in più. Supponendo di usare nei decompositori vapore saturo alla pressione di $23 \cdot 10^2$ KPa assoluti il consumo è di 14013 kg/h in più, pari a 336 kg per ogni tonnellata di urea prodotta.

La soluzione uscente dal reattore alla pressione di $199 \cdot 10^2$ KPa viene fatta espandere alla pressione di $135 \cdot 10^2$ KPa ed inviata allo stripper che opera ad una temperatura di 205°C , e la soluzione purificata ha la composizione seguente:

NH_3	19151 kg/h	22,62 % in peso
CO_2	3779 kg/h	4,46 % in peso
H_2O	20089 kg/h	23,72 % in peso
<u>UREA</u>	<u>41667 kg/h</u>	<u>49,20 % in peso</u>
Totale	84686 kg/h	

Il consumo di vapore a $23 \cdot 10^2$ KPa saturo è di 11288 kg/h pari a 271 kg/ton di urea.

Q

La soluzione uscente dallo stripper viene espansa alla pressione di $18 \cdot 10^2$ KPa ed inviata nel mantello del condensatore carbammato 10A dove viene riscaldata fino alla temperatura di 160°C , per decomporre il carbammato residuo, ottenendo la soluzione seguente:

NH ₃	4577 kg/h	7,09 % in peso
CO ₂	1415 kg/h	2,19 % in peso
H ₂ O	16885 kg/h	26,16 % in peso
<u>UREA</u>	<u>41667 kg/h</u>	<u>64,56 % in peso</u>
Totale	64544 kg/h	

Il calore necessario alla decomposizione del carbammato è di 2967000 kcal/h e viene fornito dalla condensazione dei vapori provenienti dallo stripper.

La soluzione proveniente dallo stadio di decomposizione a $18 \cdot 10^2$ KPa si espande fino alla pressione di $4,5 \cdot 10^2$ KPa ed è inviata nel mantello del condensatore carbammato 10B, dove viene riscaldata fino alla temperatura di 138°C per decomporre il carbammato residuo, ottenendo la soluzione seguente:

NH ₃	1249 kg/h	2,16 % in peso
CO ₂	309 kg/h	0,54 % in peso
H ₂ O	14536 kg/h	25,17 % in peso
<u>UREA</u>	<u>41667 kg/h</u>	<u>72,13 % in peso</u>
Totale	57761 kg/h	

Il calore necessario alla decomposizione del carbammato è di 1934000 kcal/h e viene fornito dalla condensazione dei vapori provenienti dallo stripper.

I vapori provenienti dallo stripper uniti alla soluzione di carbammato proveniente dalla sezione a $18 \cdot 10^2$ KPa vengono condensati ad una pressione di $134 \cdot 10^2$ KPa ed una temperatura di 156°C cedendo una quantità di calore di 7255000 kcal/h.

Poichè come si è visto la quantità di calore necessario per i due decompositori è di 4901000 kcal/h, la quantità di calore residuo pari a 2353000 kcal/h si utilizza nel condensatore

carbammato finale 11 per produrre vapore saturo a $4,5 \cdot 10^2$ KPa nella quantità di 4624 kg/h corrispondenti a 111 kg/ton di urea, che può essere usato nella sezione di concentrazione sotto vuoto dell'urea.

I vapori provenienti dalla decomposizione a 18 bar uscenti dal separatore 15 vengono fatti condensare nel mantello dell'evaporatore 21A in cui la soluzione di urea viene concentrata fino al 85% in peso.

Il calore ceduto dai vapori condensanti è di circa 4250000 kcal/h mentre il rimanente calore necessario per ottenere la soluzione di urea ad una concentrazione del 95% in peso, pari a 2709000 kcal/h viene fornito dal vapore.

Si può concludere che il processo secondo la presente invenzione che opera con sezione di stripping a pressione inferiore, ha un consumo di vapore totale di circa 470 kg/ton di urea prodotta, contro il consumo dei processi di stripping attuali di circa 700 kg/ton di urea.



RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la produzione di urea per sintesi da anidride carbonica ed ammoniaca con elevate rese con un processo che comporta una sezione di reazione dell'urea ed una sezione di stripping con ammoniaca del carbammato ottenuto come sottoprodotto, caratterizzato dal fatto che la sezione di sintesi opera ad una pressione più elevata di quella esistente nella zona di stripping.
2. Procedimento per la produzione di urea come da rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che la reazione di sintesi di urea viene condotta con un rapporto molare fra ammoniaca e anidride carbonica compreso tra 4 e 5, ad una pressione compresa tra 180 e $250 \cdot 10^2$ KPa e ad una temperatura compresa tra 170 e 250°C e la sezione di stripping opera con ammoniaca ad una pressione compresa tra 110 e $160 \cdot 10^2$ KPa.
3. Procedimento per la sintesi di urea secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che i vapori provenienti dallo stadio di stripping vengono miscelati con una soluzione liquida di carbammato proveniente dalla sezione di decomposizione del carbammato a valle dello stadio di sintesi, del tipo noto nelle tecniche, che opera ad una pressione generalmente inferiore o uguale a $22 \cdot 10^2$ KPa e che la miscela bifase così ottenuta viene fatta condensare completamente in una sezione detta di condensazione del carbammato che opera sostanzialmente alla stessa pressione della sezione di stripping e il carbammato liquido risultante viene riciclato con una pompa alla zona di sintesi.
4. Procedimento per la produzione di urea secondo la rivendicazione 3 caratterizzato dal fatto che il calore di condensazione del carbammato viene in parte direttamente impiegato per fornire il calore di decomposizione del carbammato residuo ancora presente nella soluzione di urea che esce dalla sezione di stripping mentre il calore di condensazione del carbammato decomposto in questo ultimo stadio può essere utilizzato per la produzione di vapore.

5. Procedimento per la produzione di urea secondo una qualunque delle rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che una parte dell'ammoniaca e dell'anidride carbonica utilizzati come reagenti provengono come sottoprodotti da un impianto di produzione di melammina integrato con il procedimento di produzione di urea e vengono alimentati, sotto forma di soluzione acquosa di carbammato alla sezione di stripping del carbammato.

6. Procedimento secondo una qualunque delle rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che l'urea ottenuta, inviata allo stato fuso ad una torre di prilling per la successiva solidificazione in perle per contatto con l'aria, viene preventivamente addizionata di una quantità di anidride carbonica per ridurre il contenuto di ammoniaca libera e la sua dispersione nell'atmosfera.

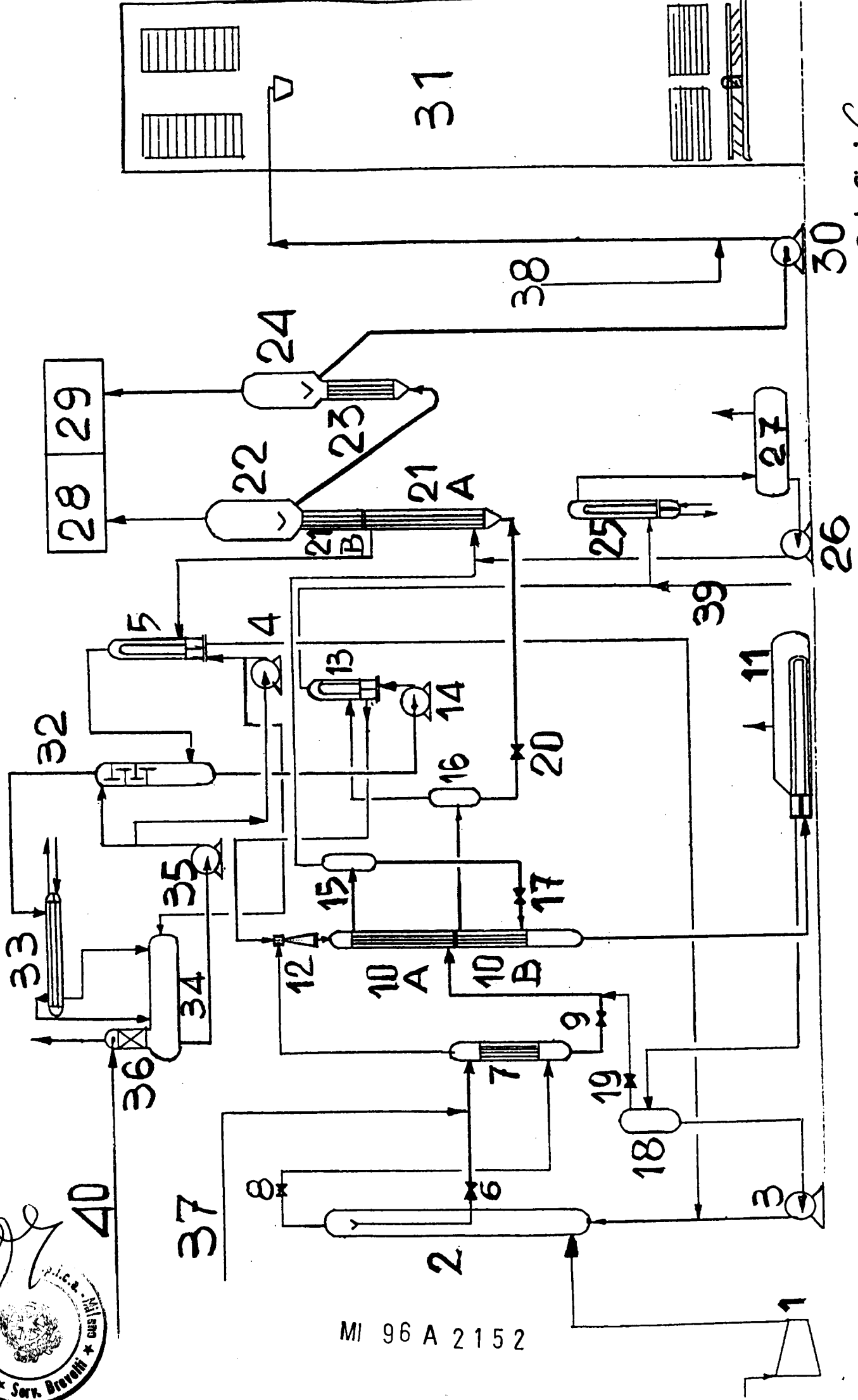
Dott. Carlo Cioni
Dott. Claudio Pipparelli





40

MI 96 A 2152



Dott. Carlo Cioni
Dott. Claudio Pipparelli