



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO  
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	102007901524780
Data Deposito	22/05/2007
Data Pubblicazione	22/11/2008

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	07	F		

Titolo

PROCEDIMENTO MIGLIORATO PER LA SINTESI DI UREA
------------------------------------------------

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale

a nome: SNAMPROGETTI S.p.A.

con sede in: SAN DONATO MILANESE MI

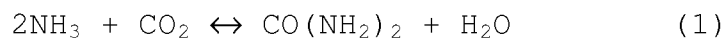
\* \* \*

La presente invenzione riguarda un procedimento migliorato per la sintesi di urea.

In particolare, sono noti dallo stato della tecnica diversi procedimenti per la produzione di urea.

La sintesi di urea è effettuata per reazione di ammoniaca e anidride carbonica ad elevata pressione e temperatura, successiva separazione dell'urea dalla miscela contenente i prodotti non reagiti e riciclo di questi al reattore.

Tutti i processi industriali di preparazione dell'urea sono basati quindi sulla sintesi diretta secondo la seguente reazione:



Questa sintesi avviene in due ben distinti stadi di reazione:



Nel primo stadio (1a) avviene una reazione di equilibrio esotermica avente una velocità di reazione elevata a temperatura ambiente, che tuttavia alle

elevate temperature richieste dallo stadio (1b) necessita di elevate pressioni per raggiungere un equilibrio favorevole.

Nel secondo stadio (1b) avviene una reazione endotermica, che raggiunge una velocità significativa solo ad elevate temperature ( $> 150^{\circ}\text{C}$ ), con uno stato di equilibrio che a  $185^{\circ}\text{C}$ , partendo da una miscela dei reagenti in rapporto stechiometrico, porta ad una conversione della  $\text{CO}_2$  di poco superiore al 50%. Tale insoddisfacente conversione può essere convenientemente elevata aumentando il rapporto  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$ .

I due suddetti stadi di reazione non avvengono, normalmente, in zone separate del reattore, ma contemporaneamente nella miscela di reazione, miscela che 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, terza ed. (1983), vol. 23, pagg. 548-575.

Normalmente, i processi industriali per la produzione di urea conducono la sintesi in un reattore alimentato da  $\text{NH}_3$ , da  $\text{CO}_2$  e dalle soluzioni acquose di ammonio carbonato e/o carbammato provenienti dalle correnti di riciclo dei reagenti non convertiti, a temperature comprese fra 150 e 215°C, a pressioni di almeno 13,2 MPa (130 atm), con un rapporto molare  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$  compreso fra 2,5 e 5, calcolato sulla somma delle correnti di alimentazione, incluse l'ammoniaca e la  $\text{CO}_2$  in forma di carbammato/carbonato di ammonio. Oltre all'acqua formatasi e all'eccesso di  $\text{NH}_3$  alimentata, l'effluente dal reattore presenta ancora notevoli quantità di  $\text{CO}_2$ , prevalentemente sotto forma di carbammato di ammonio non convertito.

Anche il controllo del livello termico nel reattore è un ulteriore aspetto essenziale per ottenere una conversione ottimale, perché sia temperature troppo basse sia temperature troppo alte, portano ad una riduzione di conversione per la

concorrenza di diversi fattori chimici e termodinamici.

La separazione dell'urea dall'acqua e dai reagenti non convertiti viene condotta in più sezioni operanti a temperature e pressioni decrescenti, nelle quali si effettua la decomposizione del carbammato di ammonio a  $\text{NH}_3$  e  $\text{CO}_2$ , che vengono quindi rese disponibili per il riciclo al reattore. La sezione di separazione e riciclo del carbammato presenta costi di investimento che incidono in modo pesante sul costo del prodotto finale.

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.

In particolare l'urea contenuta nella soluzione acquosa uscente dal reattore viene separata dalla maggior parte del carbammato d'ammonio non trasformato e dall'eccesso di ammoniaca impiegata nella sintesi in adatti decompositori o stripper che operano a pressioni sostanzialmente uguali o di poco inferiori alla pressione di sintesi.

La decomposizione del carbammato di ammonio viene effettuata nei decompositori fornendo calore dall'esterno mediante scambio termico indiretto con

un fluido più caldo, usualmente vapore a 1,8 - 3,0 MPa, eventualmente strippando i prodotti di decomposizione con gas inerti o ammoniaca o anidride carbonica o miscele di gas inerti con ammoniaca e/o anidride carbonica, lo stripping potendo essere eventualmente anche uno stripping realizzato sfruttando l'ammoniaca in eccesso sciolta nella soluzione di urea (autostripping) senza quindi alimentare separatamente l'agente strippante.

I prodotti di decomposizione del carbammato, insieme agli eventuali agenti strippanti a meno degli inerti, vengono normalmente condensati in condensatori ottenendo un liquido che viene riciclato ai reattori di sintesi.

Ulteriori documenti che possono essere citati a titolo di riferimento sono US 4.314.077, GB 1.184.004, GB 1.292.515, US 3.984.469, US 4.137.262, DE 2.116.267, FR 2.489.323, che descrivono processi per la produzione di urea con le sopra dette caratteristiche.

Stadi particolarmente delicati nella conduzione del processo di sintesi dell'urea sono quelli nei quali il carbammato di ammonio è presente alla più alta concentrazione ed alla più alta temperatura e quindi nei processi sopra menzionati questi stadi

coincidono con gli stadi di decomposizione-stripping e di condensazione del carbammato di ammonio.

Uno dei problemi da risolvere in detti stadi è quello della corrosione delle apparecchiature coinvolte provocata dalle caratteristiche estremamente aggressive che si realizzano al loro interno, sia per la presenza di soluzioni saline ad elevata concentrazione, sia per fenomeni di stress meccanico delle superfici nelle zone di decomposizione e rilascio della fase gassosa.

Per ovviare a tali inconvenienti la tecnica nota suggerisce per esempio l'impiego di speciali materiali nella realizzazione dello stripper, particolarmente Ti, Zr, acciai inossidabili speciali, grado urea, o combinazioni degli stessi. Sempre secondo lo stato dell'arte, è vantaggioso alimentare una certa quantità di aria o di altro agente di passivazione, per prolungare la resistenza alla corrosione dei materiali, specialmente gli acciai inossidabili, favorendo la formazione di uno strato stabile di ossido sulle superfici esposte al contatto con i fluidi di processo.

In particolare, la presente invenzione si inserisce nello specifico settore degli impianti per la sintesi di urea a strippaggio con ammoniaca, cioè

in quegli impianti in cui nello stripper, in cui avviene la decomposizione del carbammato, l'azione di strippaggio è facilitata dall'ammoniaca presente nella soluzione di sintesi e/o da ammoniaca alimentata allo scopo.

In questo tipo di impianti, attualmente, per realizzare la passivazione dello stripper in acciaio inossidabile viene aggiunta una certa quantità di aria sul fondo dello stripper stesso. Tale aggiunta è effettuata mediante un'apposita iniezione di aria a mezzo di compressori predisposti unicamente a questo scopo. Nelle altre parti del loop di sintesi di urea ad alta pressione che necessitano di passivazione, tale passivazione è invece realizzata sempre con aria che viene miscelata in aspirazione del compressore  $\text{CO}_2$  e tramite il compressore viene inviata al reattore urea. L'aria che non ha partecipato alla reazione di passivazione nel reattore, esce dal reattore insieme con la miscela di reazione e viene inviata alla parte superiore dello stripper, da cui passa al condensatore carbammato e da qui al separatore carbammato, uscendo quindi dal loop di sintesi per mezzo della valvola predisposta al controllo della pressione del loop stesso.

Durante questo percorso l'aria provvede alla



passivazione delle superfici delle apparecchiature che incontra che, altrimenti, sarebbero esposte a processi corrosivi.

In considerazione di quanto sopra indicato, e cioè del fatto che l'aria di passivazione viene inviata dal reattore alla parte superiore dello stripper, il fondo dello stripper rimane escluso dall'azione di passivazione esplicata da detta aria che viene miscelata in aspirazione del compressore CO<sub>2</sub> e tramite il compressore inviata al reattore.

Per tale motivo la tecnica nota descrive la necessità di effettuare un'apposita iniezione di aria a mezzo di compressori predisposti unicamente a questo scopo.

Tale soluzione tuttavia necessita di ulteriori dispositivi dedicati, i compressori appunto, che oltre ad avere un costo, richiedono anche una periodica manutenzione.

Come evidenziato in precedenza, un ulteriore aspetto da tenere presente in questi impianti è legato al fatto che il calore sviluppato e più in generale il livello termico del reattore nello stadio di alimentazione e reazione di ammoniaca e anidride carbonica con formazione di una miscela liquida contenente carbammato di ammonio, acqua, ammoniaca e

urea, è controllato agendo sul livello termico delle correnti di CO<sub>2</sub> e/o ammoniaca alimentate al reattore e/o in base alla ripartizione delle stesse correnti di alimentazione tra stripper, condensatore e reattore e/o sulle quantità di calore asportato nel condensatore. Tale controllo del livello termico è un ulteriore aspetto essenziale per ottenere una conversione ottimale nel reattore, perché sia temperature troppo basse sia temperature troppo alte, portano ad una riduzione di conversione per la concorrenza di diversi fattori chimici e termodinamici.

E' stato adesso trovato dalla Richiedente un procedimento che permette di superare gli inconvenienti precedentemente evidenziati propri dello stato dell'arte e di ottimizzare ulteriormente il procedimento di sintesi di urea.

Costituisce pertanto oggetto della presente invenzione un procedimento migliorato per la sintesi di urea da ammoniaca e anidride carbonica, ad elevata pressione e temperatura, con formazione di carbammato di ammonio come intermedio, che prevede una sezione di sintesi ad alta pressione comprendente almeno uno stadio di separazione per decomposizione-strippaggio con ammoniaca del carbammato di ammonio non

convertito condotto in una apparecchiatura verticale detta comunemente stripper, caratterizzato dal fatto che detto stadio comprende inoltre una alimentazione nella parte inferiore di detto stripper, di una corrente di  $\text{CO}_2$ , riscaldata ad una temperatura compresa tra 130 e 230°C, preferibilmente tra 150°C e 210°C, in una quantità che varia dall'1 al 15%, preferibilmente dal 3 al 12% in peso rispetto al peso totale della  $\text{CO}_2$  fresca alimentata al processo, contenente un agente passivante in quantità tale che il suo contenuto equivalente di  $\text{O}_2$  in moli varia dallo 0,05% allo 0,80%, preferibilmente da 0,10 a 0,40%, rispetto alle moli di  $\text{CO}_2$  di detta corrente.

Nella presente descrizione il termine "riscaldamento, riscaldato o riscaldata" riferito ad una corrente di  $\text{CO}_2$  sta ad indicare che tale corrente è stata oggetto di un innalzamento di temperatura e presenta una temperatura superiore rispetto alla temperatura della corrente di  $\text{CO}_2$  in uscita dalla mandata finale del compressore.

Più preferibilmente, la corrente di  $\text{CO}_2$  riscaldata alimentata allo stripper prevede una temperatura variabile tra 160 e 200°C.

Secondo la presente invenzione la parte di  $\text{CO}_2$  fresca non alimentata allo stripper viene

preferibilmente inviata al reattore, ma può anche essere parzializzata tra reattore e altri stadi del processo, quali il condensatore e uno o più stadi di separazione a media e bassa pressione.

Preferibilmente, detta corrente di  $\text{CO}_2$  riscaldata alimentata allo stripper è una quantità compresa tra il 4 e il 15%, più preferibilmente dal 4 al 12% in peso rispetto al peso totale della corrente di  $\text{CO}_2$  fresca alimentata al reattore.

La corrente di  $\text{CO}_2$  compressa alimentata al reattore presenta una temperatura che varia nell'intervallo compreso tra 100 e 200°C, preferibilmente tra 130 e 185°C.

La totalità della  $\text{CO}_2$  compressa può essere sottoposta a riscaldamento oppure la sola corrente di  $\text{CO}_2$  da alimentare allo stripper può essere sottoposta a riscaldamento.

Preferibilmente, la corrente di  $\text{CO}_2$  alimentata allo stripper è riscaldata in uno o più degli interstadi del compressore di  $\text{CO}_2$ .

Preferibilmente, anche la corrente di  $\text{CO}_2$  alimentata al reattore è riscaldata in uno o più degli interstadi del compressore di  $\text{CO}_2$ .

La corrente di  $\text{CO}_2$  compressa alimentata al reattore può anche essere costituita da una miscela

in opportune percentuali di una corrente di CO<sub>2</sub> compressa e di una o più correnti di CO<sub>2</sub> riscaldate, rispettivamente, in uno o più degli interstadi del compressore di CO<sub>2</sub> in mandata al reattore, ancora più preferibilmente da una miscela in opportune percentuali di una corrente di CO<sub>2</sub> compressa e di una corrente di CO<sub>2</sub> riscaldata almeno nell'interstadio del compressore che presenta il livello termico più alto.

Secondo una forma particolare di attuazione della presente invenzione, la corrente di CO<sub>2</sub> inviata al reattore, avente una temperatura compresa tra 130 e 185°C, è costituita, per una quantità che varia da 0 a 40% in peso rispetto al peso totale di tale corrente, da CO<sub>2</sub> compressa uscente dal compressore ad una temperatura tra 100 e 120°C, e per una quantità che varia dal 60 al 100% in peso rispetto al peso totale di tale corrente, da una corrente di CO<sub>2</sub> riscaldata in uno o più degli interstadi di scambio termico del compressore fino ad una temperatura compresa tra 140 e 200°C.

Secondo un'altra forma preferita di attuazione della presente invenzione, la corrente di CO<sub>2</sub> fresca alimentata allo stripper, che costituisce dal 4 al 12% in peso della CO<sub>2</sub> inviata al reattore, viene

riscaldata ad una temperatura compresa tra 160 e 200°C in uno o più degli interstadi di scambio termico del compressore CO<sub>2</sub>.

La corrente di CO<sub>2</sub> sottoposta a riscaldamento, viene riscaldata in uno o più degli interstadi del compressore di CO<sub>2</sub>, in mandata al reattore, lato esterno o lato tubi.

Preferibilmente, lo stadio di decomposizione-stripping del carbammato di ammonio con ammoniaca è uno stadio di auto-stripping.

L'agente passivante è generalmente un ossidante che può essere preferibilmente scelto tra aria, ossigeno, aria arricchita, acqua ossigenata o miscele degli stessi, preferibilmente è aria.

Il termine "contenuto equivalente di O<sub>2</sub>", come qui utilizzato con riferimento all'agente passivante, identifica la quantità in moli di O<sub>2</sub> che sarebbe necessario utilizzare al posto dell'agente passivante per conseguire la stessa conversione in una reazione di ossidoriduzione. Esso corrisponde alle moli di O<sub>2</sub> nel caso di aria e ossigeno, alla metà delle moli di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e a 3/2 delle moli di ozono.

Preferibilmente, il procedimento secondo la presente invenzione prevede una fase di sintesi dell'urea in cui il rapporto molare

ammoniaca/anidride carbonica è compreso fra 2,7 e 5,0, più preferibilmente fra 3,0 e 4,0.

Vantaggio fondamentale del procedimento migliorato secondo la presente invenzione è quello di permettere una contemporanea ottimizzazione di operatività sia del reattore sia dello stripper.

Infatti, tenendo presente che la regolazione della temperatura nel reattore è fondamentale per ottimizzare la conversione e che il flusso di  $\text{CO}_2$  viene riscaldato proprio per ottenere una conversione ottimale nel reattore, occorre anche ricordare che un eccessivo riscaldamento porta però nuovamente ad una riduzione di conversione. Tale controllo del livello termico è quindi vantaggiosamente ottenuto anche inviando parte della corrente di  $\text{CO}_2$  riscaldata allo stripper e, conseguentemente, si ottimizzano allo stesso tempo sia l'operatività del reattore sia quella dello stripper.

Inviando parte della corrente di  $\text{CO}_2$  riscaldata allo stripper e aumentando allo stesso tempo la temperatura della corrente di  $\text{CO}_2$  compressa alimentata al reattore per controbilanciarne la diminuzione di quantità, si ottengono contemporaneamente effetti molto vantaggiosi: il reattore opera alla temperatura ottimale per

massimizzare la conversione, mentre mediante passivazione da parte dell'agente passivante, in particolare aria, presente nella corrente di CO<sub>2</sub> riscaldata, si inibisce la corrosione del fondo dello stripper. Tale soluzione porta allo stesso tempo anche ad un recupero di calore consentendo quindi anche un ulteriore guadagno entalpico che conferisce un valore aggiunto al procedimento secondo la presente invenzione. In aggiunta, il reattore può operare alla temperatura ottimale anche riscaldando la corrente di ammoniaca in alimentazione allo stesso.

Ulteriore notevole vantaggio del procedimento secondo la presente invenzione consiste nell'eliminazione di compressori dedicati per l'invio di aria di passivazione al fondo dello stripper, che rappresentano un costo e richiedono necessariamente una periodica manutenzione.

Il presente procedimento ha inoltre il vantaggio di poter essere facilmente e sorprendentemente realizzato effettuando poche semplici modifiche di un impianto tradizionale già esistente, purché provvisto di uno stadio di stripping ad alta pressione. In particolare, è sufficiente modificare l'impianto in modo da effettuare l'invio a detto stadio di



stripping di una corrente di  $\text{CO}_2$  riscaldata in mandata del compressore di  $\text{CO}_2$  al reattore.

Ulteriore vantaggio sta nella possibilità di impiegare stripper in qualsiasi materiale in acciaio urea resistente.

Il procedimento secondo la presente invenzione è ulteriormente illustrato mediante le figure allegate, nelle quali:

la Figura 1 rappresenta schematicamente una forma di realizzazione degli stadi di compressione e pre-riscaldamento della corrente di  $\text{CO}_2$ ;

la Figura 2 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.

la Figura 3 rappresenta schematicamente la realizzazione degli stadi di reazione e decomposizione-stripping (loop di sintesi) di un procedimento per la sintesi dell'urea, secondo una forma di realizzazione dello stato dell'arte.

Non sono mostrati, nelle suddette figure, i 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 nelle figure allegate, le quali rivestono solo funzione esemplificativa.

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 necessario a produrre carbammato di ammonio e, successivamente, urea, la corrente uscente dal reattore, e, in generale, la gran parte delle 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 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 che 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.

Nello schema riportato in Figura 1 si distinguono gli stadi successivi di compressione C1, C2, C3 e C4 e gli scambiatori SC1, SC2, SC3, SC4 e SC5. Lo stadio di compressione C1, alimentato dalla linea 1, è connesso tramite la linea 2 ad un primo scambiatore SC1 avente il livello termico più alto, in cui la CO<sub>2</sub> compressa della linea 9d viene riscaldata e inviata alla linea di uscita 3 che si connette direttamente allo stripper S1 tramite la linea 3b (15b nella figura 2). La CO<sub>2</sub> proveniente dalla linea 2 si raffredda ed esce da SC1 attraverso la linea 4 che si connette al secondo stadio di compressione C2, previo passaggio attraverso lo scambiatore SC2 (provvisto di acqua di raffreddamento). La CO<sub>2</sub> in uscita allo stadio di compressione C2 viene alimentata tramite la linea 5 allo scambiatore SC3 da cui fuoriesce tramite la linea 6 per connettersi con lo stadio di compressione C3, previo passaggio attraverso lo scambiatore SC4 (provvisto di acqua di raffreddamento). Sull'altro lato dello scambiatore SC3 viene alimentata CO<sub>2</sub> di raffreddamento tramite la linea 9b, che fuoriesce

tramite la linea 7 e può essere inviata sia allo scambiatore SC1 con le linee 7b e 9d, sia al reattore, con la linea 7a, che si connette invece alla linea 3a e successivamente alla linea 9a (corrispondente alla 15a in figura 2). Alla linea 3a è connessa anche la linea 3 proveniente dallo scambiatore SC1 per una eventuale parzializzazione tra reattore e stripper della CO<sub>2</sub> con il livello termico più alto.

Lo stadio di compressione C3 è poi connesso tramite la linea 8 e previo passaggio attraverso lo scambiatore SC5 (provvisto di acqua di raffreddamento), allo stadio di compressione C4, che prevede a sua volta una linea di uscita 9 che lo connette direttamente allo scambiatore SC3 tramite la linea 9b e, tramite la linea 9a (15a in figura 2), al reattore R1. Lo stadio C4 può inoltre essere connesso direttamente con lo scambiatore SC1 tramite le linee in successione 9, 9c e 9d.

Le linee di connessione schematizzate in figura 1 permettono, attraverso la regolazione delle valvole ivi riportate con il simbolo a farfalla, di realizzare diverse composizioni di flussi in modo da ottenere per la CO<sub>2</sub> in alimentazione al reattore e allo stripper, i livelli termici e le portate

selezionate in accordo con la presente invenzione. Nella realizzazione pratica della presente invenzione, alcune delle linee riportate nella figura 1 possono all'occorenza risultare inutilizzate.

Nello schema riportato in Figura 2 si distingue il reattore R1 il quale è connesso, attraverso il troppopieno T e la linea 10, con lo stripper S1. Quest'ultimo è connesso in basso, attraverso la linea 11, con la sezione di separazione e purificazione dell'urea P, dalla quale, attraverso la linea 12, si ricicla il carbammato al condensatore CC1 e attraverso la linea 20 si ottiene urea, pura, solida o in soluzione acquosa. Al condensatore CC1 è connessa l'uscita dei gas dallo stripper S1 attraverso la linea 13. L'uscita del condensatore CC1 è rappresentata dalla linea 14 che si connette poi al separatore.

L'unità di compressione e riscaldamento dell'anidride carbonica C è connessa al reattore (linea 15a) e al fondo dello stripper (linea 15b). La linea 16a è la linea di alimentazione di ammoniaca al reattore, costituita dalla linea di alimentazione di ammoniaca fresca e di recupero 16, e dalla linea di riciclo del carbammato 17, in uscita dal separatore V. In testa al separatore V è prevista una linea di

uscita 18 di scarico degli inerti e di controllo della pressione.

Lo schema riportato in Figura 3 riproduce sostanzialmente gli stessi elementi, con lo stesso significato, dello schema di Figura 2. Esso si riferisce però ad un processo tradizionale per la sintesi dell'urea. La differenza significativa rispetto alla Figura 2 è costituita dall'assenza della linea 15b con la totale alimentazione della CO<sub>2</sub> fresca al reattore, attraverso la linea 15 proveniente dall'unità di compressione C, e dalla presenza di un compressore 19 dedicato per l'alimentazione dell'aria di passivazione alla base dello stripper S1.

Il processo in accordo con la presente invenzione può essere condotto in un impianto avente le suddette caratteristiche, dotato di una sezione di sintesi comprendente le apparecchiature e le connessioni sopra specificate con riferimento allo schema di figura 2. Tale impianto può essere ottenuto come tale a partire da una nuova costruzione, oppure può essere ottenuto in maniera semplice e conveniente modificando un preesistente impianto per la conduzione della sintesi di urea, dotato di uno stripper atto ad operare in condizioni di

autostripping, mediante la predisposizione di una linea di collegamento tra il compressore della CO<sub>2</sub> e la sezione inferiore di detto stripper, atta ad alimentare allo stripper stesso una corrente di CO<sub>2</sub> in quantità compresa tra 1 e 15%, preferibilmente tra 4 e 12 %, in peso rispetto al totale delle CO<sub>2</sub> fresca alimentata all'impianto.

Con riferimento alle Figure 1 e 2, vengono ora descritte alcune possibilità di attuazione del procedimento della presente invenzione, pur non essendo tale descrizione limitativa della portata complessiva dell'invenzione stessa.

La corrente di CO<sub>2</sub> fresca viene inviata all'unità C di compressione e riscaldamento rappresentata in dettaglio in Figura 1.

Tale unità, che costituisce il compressore di mandata del reattore, è costituita da una serie di stadi di compressione (normalmente quattro), a pressioni progressivamente più elevate, intervallati da altrettanti stadi di scambio termico per la regolazione della temperatura della CO<sub>2</sub>. Le pressioni raggiunte nei diversi stadi di compressione sono funzione delle caratteristiche costruttive e operative dei compressori, e sono normalmente note al tecnico del ramo. Ugualmente note sono le metodologie

di realizzazione degli interstadi di scambio termico in accoppiamento con gli stadi di compressione.

Secondo una particolare forma di attuazione, tutta la corrente di  $\text{CO}_2$  compressa attraverso il passaggio nei quattro stadi di compressione C1, C2, C3 e C4, tramite le linee 2, 4, 5, 6 e 8, viene inviata tramite le linee 9 e 9b allo scambiatore SC3. Lo scambiatore SC3 prevede che la corrente di  $\text{CO}_2$  in uscita tramite la linea 7, ulteriormente riscaldata, sia inviata in parte, tramite le linee 7b, alla linea 9d che alimenta lo scambiatore SC1, e da qui tramite le linee 3 e 3b, allo stripper S1, e per la maggior parte, tramite la linea 7a, sia immessa nella linea 3a e da qui inviata tramite la linea 9a direttamente al reattore R1.

Alternativamente, è anche possibile che tutta la corrente di  $\text{CO}_2$  compressa proveniente dallo scambiatore SC3, tramite le linee 7, 7b e 9d, sia inviata allo scambiatore SC1 e da qui, ulteriormente riscaldata, sia inviata in parte, tramite la linea 3, allo stripper S1, e per la maggior parte, tramite le linee 3a e 9a al reattore R1.

Secondo un'altra alternativa, la corrente di  $\text{CO}_2$  compressa attraverso il passaggio nei quattro stadi di compressione C1, C2, C3 e C4, tramite le linee 2,



4, 5, 6 e 8, viene inviata in parte, tramite le linee 9 e 9a, direttamente al reattore R1 e in parte tramite la linea 9b allo scambiatore SC3. In uscita dallo scambiatore SC3 la corrente di CO<sub>2</sub> ulteriormente riscaldata può seguire una delle vie descritte nei precedenti paragrafi.

Secondo un'ulteriore alternativa, la corrente di CO<sub>2</sub> compressa in uscita dallo stadio C4 tramite la linea 9, viene inviata in parte direttamente allo scambiatore SC3 attraverso le linee 9c e 9d, e da qui allo stripper tramite le linee 3 e 3b, e per la maggior parte allo scambiatore SC3 e da qui al reattore R1 tramite le linee 7, 7a, 3a e 9a.

In accordo con lo schema di figura 2 l'ammoniaca fresca e quella di recupero, compresse e alimentate attraverso la linea 16, vengono inviate come fluidi di spinta all'eiettore E1 e qui unite alla corrente di recupero e riciclo (linea 17) contenente ammoniaca, carbammato ed acqua, proveniente dal separatore V e comprendente il condensato prodotto in CC1 e il recupero proveniente dalla sezione P. La corrente risultante è inviata al reattore R1 attraverso la linea 16a.

In alternativa, a seconda delle necessità, una parte dell'ammoniaca può essere alimentata allo

stripper S1 (attraverso la linea 16b).

Nelle usuali condizioni operative del procedimento secondo la presente invenzione, le suddette correnti contengono prevalentemente ammoniaca allo stato liquido.

La CO<sub>2</sub> fresca, contenente l'agente passivante che può essere per esempio aria, è inviata tramite le linee 15a e 15b rispettivamente al reattore R1 e allo stripper S1.

L'anidride carbonica fresca, dopo compressione, viene in gran parte direttamente inviata al reattore (oltre l'85%) e in parte alimentata allo stripper S1, come spiegato precedentemente in dettaglio con riferimento alla figura 1.

L'alimentazione complessiva del reattore è costituita dalle correnti 15a e 16a, a sua volta alimentata dalla linea 17 di riciclo.

La corrente liquida scaricata dal reattore R1 mediante il troppopieno T e la linea 10, contenente urea, acqua, ammoniaca, carbammato di ammonio e aria, viene alimentata allo stripper S1.

La corrente di recupero proveniente dall'unità P e contenente acqua, ammoniaca e carbammato di ammonio viene inviata al condensatore CC1, tramite la linea 12.

La corrente gassosa 13 scaricata dalla testa dello stripper S1, contenente  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  e acqua, viene riciclata al condensatore CC1. 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  $140^\circ\text{C}$ , e più preferibilmente da  $150$  a  $180^\circ\text{C}$ , per ottenere una corrente liquida contenente prevalentemente carbammato di ammonio e ammoniaca, e minori quantità di acqua ed, eventualmente, di urea. Quest'ultima si forma durante lo stadio di condensazione, essendo le condizioni operative già favorevoli a spostare parzialmente a destra l'equilibrio chimico (1b) precedentemente riportato. La corrente liquida così ottenuta viene alimentata al separatore V attraverso la linea 14. Dalla testa del separatore V attraverso la linea 18 si spurga una corrente gassosa comprendente gas inerti ed eventualmente ossigeno residuo oltre a piccole quantità di ammoniaca,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

La corrente 11 scaricata dal fondo dello stripper S1, contenente tutta l'urea prodotta, viene inviata (linea 11) ai successivi stadi di purificazione e concentrazione, i quali sono riuniti schematicamente nella sezione P di Figura 2. Da qui

proviene la corrente di  $\text{NH}_3$ , di carbammato e di acqua di recupero (corrente 12), già sopra citata, e si recuperano urea pura e acqua, attraverso rispettivamente le linee 20 e 21.

Il procedimento migliorato per la sintesi di urea da ammoniaca e anidride carbonica secondo la presente invenzione si applica, per esempio, in un procedimento di sintesi che prevede le seguenti fasi:

(a) alimentare e far reagire ammoniaca e anidride carbonica in almeno un reattore, con un rapporto molare  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$ , come tali o sotto forma di carbammato di ammonio, compreso tra 2,7 e 5, preferibilmente tra 3,0 e 4,0, con formazione di una prima miscela liquida contenente carbammato di ammonio, acqua, ammoniaca e urea;

(b) trasferire detta prima miscela liquida ad uno stadio di decomposizione-stripping;

(c) riscaldare detta prima miscela liquida in detto stadio di decomposizione-stripping, operando sostanzialmente alla stessa pressione di detto reattore, per effettuare la decomposizione di parte del carbammato di ammonio in ammoniaca e anidride carbonica, e sottoporre simultaneamente detta miscela liquida ad uno stripping con ammoniaca con formazione di una prima miscela gassosa contenente ammoniaca,

anidride carbonica e acqua, e di una seconda miscela liquida contenente urea, acqua, ammoniaca e la parte non decomposta del carbammato di ammonio; al fondo dello stripper essendo alimentata anche una corrente di  $\text{CO}_2$  riscaldata contenente un agente passivante

(d) trasferire, eventualmente attraverso un eiettore, detta prima miscela gassosa ad uno stadio di condensazione operante sostanzialmente alla stessa pressione del reattore, e condensare la stessa miscela con formazione di una terza miscela liquida contenente carbammato di ammonio e ammoniaca, la quale viene inviata ad un separatore;

(e) recuperare urea contenuta in detta seconda miscela liquida in uno o più stadi successivi di decomposizione e separazione con formazione di urea sostanzialmente pura, di una quarta miscela liquida contenente acqua, ammoniaca e carbammato di ammonio ed, eventualmente, di una quinta corrente contenente sostanzialmente ammoniaca, detta quarta miscela liquida formata nello stadio (e) essendo inviata a detto stadio di condensazione.

Tale procedimento di sintesi viene usualmente condotto in continuo in un impianto adeguato, ammoniaca e anidride carbonica fresche vengono continuamente alimentate all'impianto per bilanciare

la corrispondente quantità di reagenti trasformati in urea e allontanati in uscita dalla sezione finale di separazione e "prilling".

L'ammoniaca fresca può essere alimentata direttamente al reattore, oppure può essere inviata, in tutto o in parte, come fluido strippante nello stripper e/o inviata direttamente al condensatore.

L'ammoniaca compressa e alimentata al reattore ha una temperatura generalmente compresa tra 0 e 130 °C, preferibilmente tra 30 e 100 °C. Un maggior contenuto termico della corrente di ammoniaca può essere preferibile nel caso venga alimentata allo stripper una quantità di CO<sub>2</sub> fresca compresa tra 8 e 15 % del totale, al fine di mantenere un soddisfacente livello termico nel reattore.

Il reattore di sintesi opera normalmente a temperature comprese fra 150 e 215°C, preferibilmente comprese fra 160 e 195°C, e a pressioni comprese fra 8,9 MPa e 20 MPa, preferibilmente fra 11 MPa e 18 MPa, con rapporti molari ammoniaca/anidride carbonica preferibilmente compresi fra 2,7 e 5,0, più preferibilmente fra 3,0 e 4,0.

La regolazione della temperatura del reattore al livello desiderato può essere effettuata secondo uno qualsiasi dei metodi noti nella tecnica, ad esempio,

oltre al menzionato riscaldamento della corrente di ammoniaca in alimentazione, fornendo il reattore di una resistenza riscaldante, oppure mediante l'invio, direttamente al reattore, di una parte dei gas uscenti dallo stripper.

Normalmente, il reattore è 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.

Il reattore deve avere un hold-up di liquido tale da permettere un tempo di permanenza allo 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 e/o nel reattore stesso, di disidratare ad urea.

Lo stadio di decomposizione-stripping, è normalmente effettuato in uno stripper riscaldato usualmente mediante vapore indiretto ad alta pressione. La temperatura dello stripper è

normalmente compresa tra 160 e 220°C, preferibilmente tra 190 e 210°C, mentre la pressione è uguale o di poco inferiore a quella del reattore.

Nelle suddette condizioni, il carbammato di ammonio tende a decomporsi rapidamente formando ammoniaca e anidride carbonica, mentre l'urea già formata nel reattore rimane sostanzialmente inalterata. Lo stripping è condotto utilizzando come gas di trasporto l'ammoniaca. In una forma di attuazione preferita della presente invenzione, lo stadio di decomposizione-stripping viene condotto utilizzando come gas di trasporto la stessa ammoniaca presente in eccesso nella corrente uscente dal reattore. Ulteriori dettagli su tale tecnologia preferita possono essere trovati, ad esempio nel brevetto US 3.876.696 della società SNAMPROGETTI, il cui contenuto è qui incluso come riferimento. Si denota quest'ultima tecnologia con il termine di "autostripping".

Generalmente, lo stadio di decomposizione-stripping viene condotto in apparecchiature a fascio tubiero orientate verticalmente con caduta di film liquido. La miscela uscente dal reattore viene preferibilmente alimentata in testa all'apparecchiatura e forma un film in caduta sulle



pareti del fascio tubiero. Sono comunque utilizzabili nel procedimento della presente invenzione anche altre note apparecchiature adatte allo scopo.

Lo stadio di condensazione è normalmente condotto in adatti condensatori, ad esempio a fascio tubiero o a superficie, nei quali il calore di condensazione viene utilizzato per il riscaldamento di altri fluidi. Preferibilmente il calore di condensazione viene utilizzato per la produzione di vapore, ma può essere anche utilizzato per fornire calore ad uno dei successivi stadi di decomposizione del carbammato di ammonio a media o bassa pressione.

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 e/o nelle linee da esso uscenti.

La separazione dell'urea dall'ammoniaca e dal carbammato di ammonio ancora presenti nella corrente liquida uscente dallo stadio di decomposizione-stripping, viene effettuata in successive sezioni di decomposizione e separazione, operanti a media (da 1,1 MPa a 2,5 MPa) e/o bassa (da 0,2 MPa a 0,8 MPa) pressione. Tale stadio 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 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 0,001 MPa), con ottenimento, da un lato, di acqua e, dall'altro, di urea sostanzialmente pura inviata ai normali processi di "prilling", ecc..

Nello stadio di separazione e purificazione dell'urea, sono compresi anche lo stadio finale di disidratazione e la sezione di purificazione delle acque reflue uscenti dall'impianto di sintesi.

Le diverse correnti contenenti carbammato di ammonio, liquide o bifasiche, provenienti dalle diverse sottosezioni dello stadio di separazione e

purificazione (decomposizione del carbammato a media e bassa pressione, ricondensazione del carbammato, disidratazione dell'urea, purificazione dei reflui) vengono riunite in una unica corrente di riciclo è inviata a detto stadio di condensazione.

Secondo certi modi di realizzazione della separazione e purificazione dell'urea, comunque compresi nella portata della presente invenzione, l'ammoniaca e l'anidride carbonica di riciclo possono essere presenti come carbonato, bicarbonato o carbammato di ammonio, o una loro miscela, a seconda della temperatura e pressione della miscela.

Al fine di meglio illustrare lo scopo e i vantaggi della presente invenzione, sono forniti nel seguito esempi pratici, che, tuttavia, non costituiscono in alcun modo una limitazione della portata delle rivendicazioni.

Negli esempi che seguono, le composizioni delle diverse correnti vengono date facendo riferimento ai componenti base urea, ammoniaca, anidride carbonica e acqua, indipendentemente dal fatto che l'anidride carbonica, nelle correnti liquide contenenti ammoniaca, è sostanzialmente in forma di carbammato di ammonio. L'aria e gli inerti sono indifferentemente indicati con il termine "aria",

essendo pressoché trascurabile il consumo di ossigeno a regime nel ciclo di sintesi.

Esempio 1.

E' stato condotto un processo per la sintesi dell'urea che opera in accordo con la presente invenzione, in cui è stata alimentata alla base dello stripper S1 una corrente di  $\text{CO}_2$  contenente una opportuna quantità di aria, proveniente dall'unità di compressione e riscaldamento C. Nessuna ulteriore quantità di aria o altro agente passivante è stata immessa separatamente al fondo stripper. Viene fatto riferimento agli schemi riportati nelle figure 1 e 2.

Sono stati alimentati al reattore R1, rispettivamente:

663 kg/h di  $\text{CO}_2$  e 5 kg/h di aria dalla linea 15a;

470 kg/h di  $\text{CO}_2$ , 650 kg/h di  $\text{NH}_3$  e 300 kg/h di acqua, come soluzione di carbammato d'ammonio, dalla linea 17;

717 kg/h di  $\text{NH}_3$  pura dalla linea 16.

Il reattore è condotto a 15,9 MPa e 188°C, il condensatore CC1 a 15,4 MPa e circa 155°C.

Dalla sezione P di purificazione e concentrazione a valle dello stripper S1, è stata recuperata una corrente acquosa 12 ricca in

carbammato, costituita in particolare da:

$$\text{H}_2\text{O} = 202 \text{ kg/h}$$

$$\text{CO}_2 = 172 \text{ kg/h}$$

$$\text{NH}_3 = 380 \text{ kg/h}$$

la quale è stata inviata al condensatore CC1 attraverso la linea 12, dopo essere stata riunita con la corrente 13 uscente dallo stripper S1.

Dalla corrente 14, in uscita dal condensatore CC1, è stata separata nel separatore V una corrente gassosa 18, così costituita:  $\text{H}_2\text{O} = 2 \text{ kg/h}$ ;  $\text{CO}_2 = 2 \text{ kg/h}$ ;  $\text{NH}_3 = 50 \text{ kg/h}$ ; aria = 5,5 kg/h, la restante corrente 17 essendo riciclata al reattore R1.

Complessivamente sono stati inviati al reattore R1, tramite la linea 16a, supponendo formalmente nulla la formazione di urea nel condensatore CC1:

$$\text{H}_2\text{O} = 300 \text{ kg/h}$$

$$\text{CO}_2 = 470 \text{ kg/h}$$

$$\text{NH}_3 = 1367 \text{ kg/h}$$

La corrente liquida 10, scaricata dal troppopieno T del reattore, contenente tutta l'urea prodotta, è stata inviata allo stripper S1. In particolare essa è caratterizzata dalla seguente composizione:

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

$$\text{H}_2\text{O} = 600 \text{ kg/h}$$

CO<sub>2</sub> = 400 kg/h

NH<sub>3</sub> = 800 kg/h

Aria = 5 kg/h

Lo stripper è condotto a 15,2 MPa, ad una temperatura di fondo di 205°C, in condizioni di autostripping.

Dalla testa dello stripper S1 è stata scaricata una corrente gassosa 13 caratterizzata dalla seguente composizione:

CO<sub>2</sub> = 300 kg/h

NH<sub>3</sub> = 320 kg/h

H<sub>2</sub>O = 100 kg/h

Aria = 5,5 kg/h

Al fondo dello stripper, tramite la linea 15b, è stata alimentata una corrente di CO<sub>2</sub> contenente aria quale agente passivante, caratterizzata dalla seguente composizione:

CO<sub>2</sub> = 70 Kg/h

Aria = 0,5 Kg/h

Detta corrente di CO<sub>2</sub> è stata riscaldata nell'unità C ad una temperatura di 197°C mediante re-invio di una parte della corrente di CO<sub>2</sub> uscente dall'ultimo stadio di compressione agli interstadi di scambio termico del compressore stesso secondo il seguente schema, riferito alla figura 1. 733 kg/h di

CO<sub>2</sub> fresca in miscela con 5.5 kg/h di aria sono stati compressi a 16,2 MPa e riscaldati a 110°C attraverso il passaggio nei quattro stadi di compressione C1, C2, C3 e C4. Di questa miscela, 668 kg/h sono stati inviati, dalla linea 9, tramite la linea 9b, allo scambiatore SC3, da cui fuoriescono tramite la linea 7, ad una temperatura di 165°C per effetto dello scambio termico con la corrente di CO<sub>2</sub> proveniente dalla linea 5 a 190°C, che esce tramite la linea 6 a 115°C. Tutta la corrente di CO<sub>2</sub> della linea 7 è stata alimentata al reattore R1 tramite le linee 7a, 3a e 9a, mentre la linea 7b è rimasta chiusa.

I rimanenti 70,5 kg/h della miscela CO<sub>2</sub>-aria, sono stati inviati dalla linea 9, tramite le linee 9c e 9d, allo scambiatore SC1, da cui escono tramite la linea 3 alla temperatura di 197°C, per scambio termico con la corrente di CO<sub>2</sub> proveniente dalla linea 2 a 200°C e che esce tramite la linea 6 a 185°C. Dalla linea 3, attraverso la linea 3b, detta miscela CO<sub>2</sub>-aria è stata inviata allo stripper S1.

Dal fondo dello stripper S1 è stata scaricata una corrente liquida 11 costituita da :

Urea = 1000 kg/h

H<sub>2</sub>O = 500 kg/h

CO<sub>2</sub> = 170 kg/h

$\text{NH}_3 = 480 \text{ kg/h}$

che è inviata ai successivi stadi di purificazione e concentrazione dell'urea. Questi sono sostanzialmente costituiti dalle tipiche sezioni di separazione a media e bassa pressione, e dalla sezione di concentrazione caratterizzanti il tradizionale Processo Urea SNAMPROGETTI il cui schema generale è riportato, ad esempio, a pag. 561 della pubblicazione "Encyclopedia of Chemical Technology", precedentemente menzionata.

#### Esempio 2.

Il processo dell'esempio 1 è stato sostanzialmente ripetuto, con la differenza che la corrente di  $\text{CO}_2$  contenente aria, alimentata al fondo dello stripper tramite la linea 15b, era caratterizzata dalla seguente composizione:

$\text{CO}_2 = 50 \text{ Kg/h}$

Aria =  $0.36 \text{ Kg/h}$

Tale corrente è stata inoltre riscaldata ad una temperatura di  $197^\circ\text{C}$  mediante passaggio negli interstadi del compressore, secondo il seguente schema, diverso da quello dell'esempio 1.

733 kg/h di  $\text{CO}_2$  fresca in miscela con 5.5 kg/h di aria sono stati compressi a 16,2 MPa e riscaldati a  $110^\circ\text{C}$  attraverso il passaggio nei quattro stadi di



compressione C1, C2, C3 e C4. L'intera corrente (738,5 kg/h) di CO<sub>2</sub> e aria uscente da C4 tramite la linea 9, è stata inviata allo scambiatore SC3, tramite la linea 9b, dal quale fuoriesce tramite la linea 7, ad una temperatura di 150°C per effetto dello scambio termico con la corrente di CO<sub>2</sub> proveniente dalla linea 5 a 190°C, che esce tramite la linea 6 a 125°C.

Una parte di detta corrente in uscita da SC3 con la linea 7, consistente di 50,36 kg/h, è stata inviata, tramite la linea 7b, allo scambiatore SC1 e da qui, ulteriormente riscaldata a 197°C per effetto dello scambio termico con la corrente di CO<sub>2</sub> che proviene dalla linea 2 a 200°C e che esce tramite la linea 4 a 195°C, è stata inviata allo stripper S1 tramite le linee 3 e 3b, corrispondente alla linea 15b di fig. 2. La restante parte della corrente della linea 7, di 688,14 kg/h, è stata direttamente inviata al reattore R1, alla temperatura di 150 °C, tramite le linee 7, 7a, 3a e 9°, corrispondente alla linea 15a di fig. 2. La linea 9c è rimasta chiusa.

Per effetto della variazione da 70,50 kg/h a 50,36 kg/h della portata della corrente alimentata al fondo stripper tramite la linea 15b, le quantità di CO<sub>2</sub> nelle linee 13, 14 e 17 di fig. 2 diminuiscono

corrispondentemente di circa 20 kg/h rispetto all'esempio 1.

### Esempio 3.

Il processo dell'esempio 1 è stato sostanzialmente ripetuto, con la differenza che la corrente di CO<sub>2</sub> contenente aria, alimentata al fondo dello stripper tramite la linea 15b, era caratterizzata dalla seguente composizione:

CO<sub>2</sub> = 30 Kg/h

Aria = 0.21 Kg/h

Tale corrente è stata inoltre riscaldata ad una temperatura di 183°C secondo il seguente schema, diverso dall'esempio 1.

733 kg/h di CO<sub>2</sub> fresca in miscela con 5.5 kg/h di aria sono stati compressi a 16,2 MPa e riscaldati a 110°C attraverso il passaggio nei quattro stadi di compressione C1, C2, C3 e C4. L'intera corrente (738,5 kg/h) di CO<sub>2</sub> e aria uscente da C4 tramite la linea 9, è stata inviata allo scambiatore SC3, tramite la linea 9b, dal quale fuoriesce tramite la linea 7, ad una temperatura di 147°C per effetto dello scambio termico con la corrente di CO<sub>2</sub> proveniente dalla linea 5 a 190°C, che esce tramite la linea 6 a 127°C.

L'intera corrente in uscita da SC3 con la linea

7, è stata quindi inviata, tramite la linea 7b, allo scambiatore SC1 e qui, ulteriormente riscaldata a 183°C per effetto dello scambio termico con la corrente di CO<sub>2</sub> che proviene dalla linea 2 a 200°C e che esce tramite la linea 4 a 150°C. Della corrente uscente da SC1 tramite la linea 3, una parte consistente di 30,21 kg/h è stata inviata allo stripper S1 tramite le linee 3 e 3b, mentre la restante parte, di 703,29 kg/h, è stata inviata al reattore R1, sempre alla temperatura di 183 °C, tramite le linee 3a e 9a. Le linee 9c e 7a sono rimaste chiuse.

Per effetto della variazione da 70,50 kg/h a 30,21 kg/h della portata della corrente alimentata al fondo stripper tramite la linea 15b, le quantità di CO<sub>2</sub> nelle linee 13, 14 e 17 di figura 2 diminuiscono corrispondentemente di circa 40 kg/h rispetto all'esempio 1.

Prove del processo condotte in accordo con i suddetti esempi per un periodo di marcia di un anno non hanno prodotto significativi fenomeni di corrosione, pur in mancanza di una alimentazione separata dell'agente passivante allo stripper.

### RIVENDICAZIONI

1. Procedimento migliorato per la sintesi di urea da ammoniaca e anidride carbonica, ad elevata pressione e temperatura, con formazione di carbammato di ammonio come intermedio, che prevede una sezione di sintesi ad alta pressione comprendente almeno uno stadio di separazione per decomposizione-strippaggio con ammoniaca del carbammato di ammonio non convertito, condotto in una apparecchiatura verticale detta comunemente stripper, caratterizzato dal fatto che detto stadio comprende inoltre una alimentazione nella parte inferiore di detto stripper, di una corrente di  $\text{CO}_2$ , riscaldata ad una temperatura compresa tra 130 e 230°C, in una quantità che varia dall'1 al 15% in peso rispetto al peso totale della  $\text{CO}_2$  fresca alimentata al processo, contenente un agente passivante in quantità tale che il suo contenuto equivalente di  $\text{O}_2$  in moli varia dallo 0,05% allo 0,80% rispetto alle moli di  $\text{CO}_2$  di detta corrente.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la corrente di  $\text{CO}_2$  riscaldata alimentata allo stripper presenta una temperatura che varia da 150 a 210°C.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 1,

caratterizzato dal fatto che la corrente di CO<sub>2</sub> riscaldata alimentata allo stripper presenta una temperatura che varia da 160 a 200°C.

4. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la corrente di CO<sub>2</sub> riscaldata alimentata allo stripper è una quantità compresa tra il 3 e il 12% in peso rispetto al peso totale della corrente di CO<sub>2</sub> fresca alimentata al processo.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la corrente di CO<sub>2</sub> riscaldata alimentata allo stripper è una quantità compresa tra il 4 e il 12% in peso rispetto al peso totale della corrente di CO<sub>2</sub> fresca alimentata al reattore.

6. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la corrente di CO<sub>2</sub> alimentata al reattore presenta una temperatura compresa tra 100 e 200°C, preferibilmente tra 130 e 185°C.

7. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che sia la corrente di CO<sub>2</sub> alimentata allo stripper sia la corrente di CO<sub>2</sub> alimentata al reattore sono sottoposte a riscaldamento.

8. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui la CO<sub>2</sub> fresca è compressa in un compressore a più stadi dotato di interstadi di scambio termico.

9. Procedimento secondo la rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto che la corrente di CO<sub>2</sub> alimentata al fondo stripper è riscaldata in uno o più degli interstadi del detto compressore di CO<sub>2</sub>.

10. Procedimento secondo la rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto che almeno una parte, preferibilmente la totalità, della corrente di CO<sub>2</sub> alimentata al reattore è riscaldata in uno o più degli interstadi del compressore di CO<sub>2</sub>.

11. Procedimento secondo la rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto che la corrente di CO<sub>2</sub> alimentata al reattore è costituita da una miscela in opportune percentuali di una corrente di CO<sub>2</sub> compressa e di una corrente di CO<sub>2</sub> riscaldata almeno nell'interstadio del compressore che presenta il livello termico più alto.

12. Procedimento secondo la rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto che la corrente di CO<sub>2</sub> alimentata al reattore, avente una temperatura compresa tra 130 e 185°C, è costituita, per una quantità che varia dal 0 a 40% in peso rispetto al peso totale di tale corrente, da CO<sub>2</sub> compressa

uscente dal compressore ad una temperatura tra 100 e 120°C, e per una quantità che varia dal 60 al 100% in peso rispetto al peso totale di tale corrente, da una corrente di CO<sub>2</sub> riscaldata in uno o più degli interstadi di scambio termico del compressore fino ad una temperatura compresa tra 140 e 200°C.

13. Procedimento secondo la rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto che la corrente di CO<sub>2</sub> alimentata allo stripper, che costituisce dal 4 al 12% in peso della CO<sub>2</sub> inviata al reattore, viene riscaldata ad una temperatura compresa tra 160 e 200°C in uno o più degli interstadi di scambio termico del compressore CO<sub>2</sub>.

14. Procedimento secondo la rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto che la corrente di CO<sub>2</sub> sottoposta a riscaldamento è riscaldata in uno o più degli interstadi del compressore di CO<sub>2</sub>, lato esterno o lato tubi.

15. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che lo stadio di decomposizione-stripping del carbammato di ammonio con ammoniaca è uno stadio di auto-stripping.

16. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che l'agente passivante è presente in quantità tale che il suo contenuto

equivalente di  $O_2$  in moli varia dallo 0,10 allo 0,40%, rispetto alle moli di  $CO_2$  di detta corrente.

17. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che l'agente passivante è un ossidante.

18. Procedimento secondo la rivendicazione 17, caratterizzato dal fatto che l'ossidante è scelto tra aria, ossigeno, aria arricchita, acqua ossigenata o miscele degli stessi.

19. Procedimento secondo la rivendicazione 17, caratterizzato dal fatto che l'ossidante è aria.

20. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto di prevedere una fase di sintesi dell'urea in cui il rapporto molare ammoniacale/anidride carbonica è compreso fra 2,7 e 5,0, preferibilmente fra 3 e 4.

21. Impianto per la conduzione del migliorato procedimento di sintesi dell'urea in accordo con una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 20, comprendente una sezione di sintesi in cui un reattore R1 è connesso, attraverso la linea 10, con uno stripper S1, atto ad operare in condizioni di "autostripping", connesso a sua volta, nella sua parte inferiore, attraverso la linea 11, con la sezione di separazione e purificazione dell'urea P, e



nella sua parte superiore attraverso la linea 13, al condensatore del carbammato CC1 che a sua volta è connesso con il reattore R1 attraverso le linee in successione 14, 17 e 16a, e in cui detto reattore R1 è connesso inoltre ad un compressore C mediante la linea 15a per l'alimentazione dell'anidride carbonica fresca, caratterizzato dal fatto che detto compressore C è connesso anche con la parte inferiore di detto stripper S1 attraverso una linea 15b atta al trasferimento allo stripper di una corrente di CO<sub>2</sub> in quantità da 1 a 15%, preferibilmente tra 4 e 12 %, in peso rispetto al totale della CO<sub>2</sub> fresca alimentata all'impianto.

22. Impianto secondo la precedente rivendicazione 21, caratterizzato dal fatto che esso è ottenuto modificando un preesistente impianto per la conduzione della sintesi di urea, dotato di uno stripper atto ad operare in condizioni di autostripping, mediante la predisposizione di una linea di collegamento tra il compressore della CO<sub>2</sub> e la sezione inferiore di detto stripper, atta ad alimentare allo stripper stesso una corrente di CO<sub>2</sub> in quantità compresa tra 1 e 15%, preferibilmente tra 4 e 12 %, in peso rispetto al totale delle CO<sub>2</sub> fresca alimentata all'impianto.

DEG

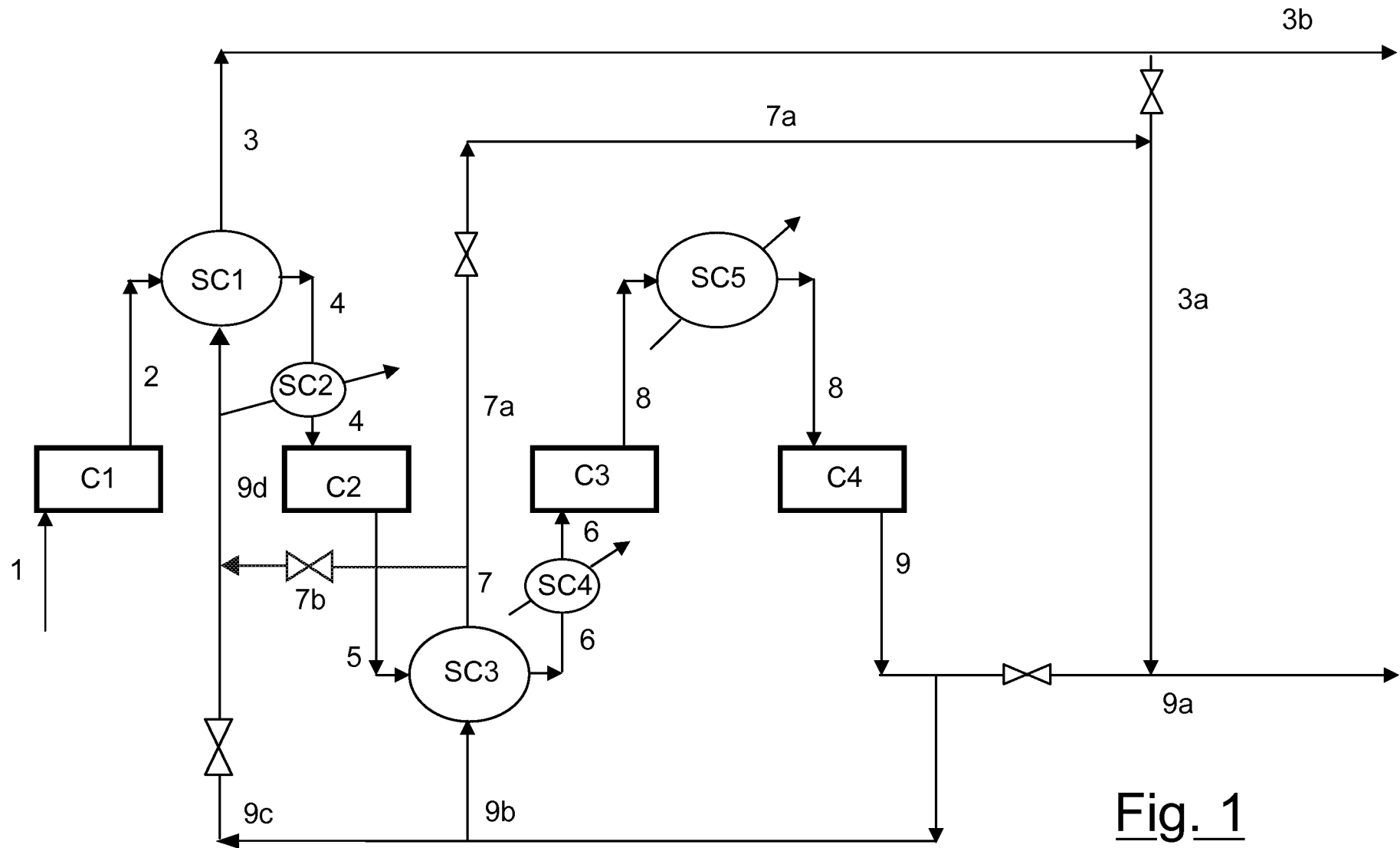


Fig. 1

Fig. 2

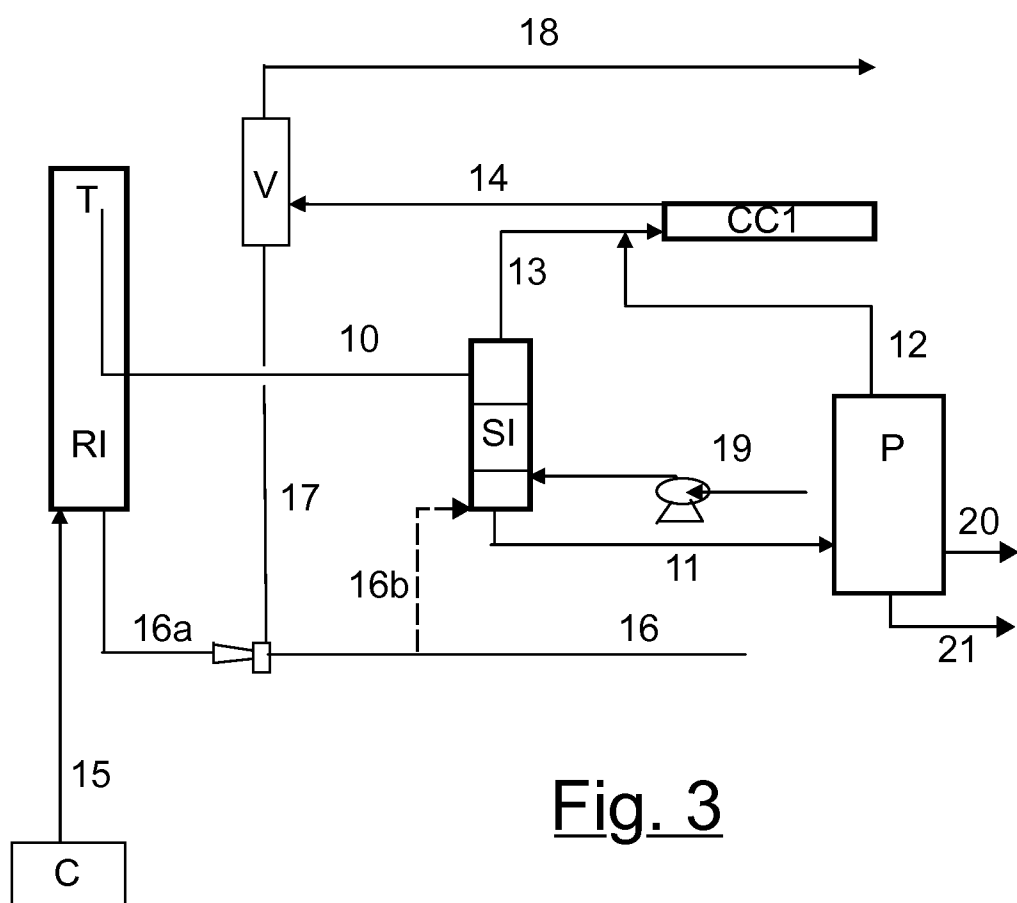
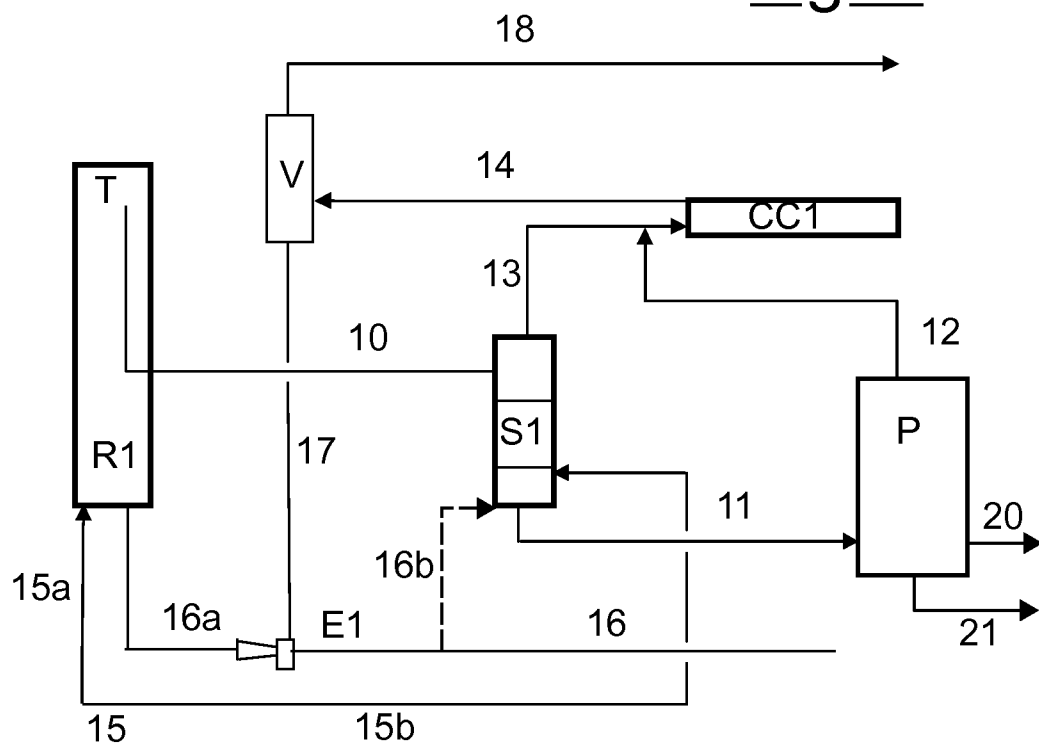


Fig. 3