



NORGE

[NO]

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 137385

(51) Int. Cl.² C 07 C 126/02

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

(21) Patentsøknad- nr. 3132/72

(22) Inngitt 01.09.72

(23) Løpedag 01.09.72

(41) Alment tilgjengelig fra 05.03.73

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 14.11.77

(30) Prioritet begjært 02.09.71, Nederland, nr. 7112061

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for fremstilling av urea.

(71)(73) Søker/Patenthaver STAMICARBON N.V.,
van der Maesenstraat 2,
NL-Heerlen,
Nederland.

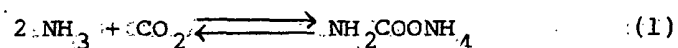
(72) Oppfinner DIRK JOHANNES VENDERBOS,
Geleen,
Nederland.

(74) Fullmektig A/S Oslo Patentkontor Dr. ing. K. O. Berg, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Britisk patent nr. 1147734
BRD off. skrift nr. 1908355, 2026608, 2116267

Nærværende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av urea fra ammoniakk og karbondioksyd.

Med utgang fra disse stoffer foregår ureadannelsen over mellomproduktet ammoniumkarbamat ifølge nedenstående ligning:



Denne reaksjon er sterkt eksoterm og forløper ved tilstrekkelig høyt trykk og høy temperatur (over 90 atmosfærer henholdsvis 155°C) hurtig og fullstendig. Fra ammoniumkarbamatet dannes ved dehydratasjon ifølge reaksjonsligningen:



urea. Ved denne endotermt forløpende reaksjon dreier det seg om en likevektsreaksjon. Den kjemiske likevekt innstiller seg relativt langsomt og forskyver seg ytterligere til høyre alt etter som trykk og urea-vann-forhold blir større. I praksis skjer ureasyntesen vanligvis ved en temperatur på 160 - 200°C og et trykk på 100 - 250 atmosfærer. Den fra ureasyntesesonen uttredende synteseoppløsning inneholder også et kvantum ikke omsatt ammoniumkarbammat og dette ammoniumkarbammat fjernes vanligvis fra oppløsningen, idet man spalter det i flere trykktrinns igjen til gassformet ammoniakk og karbondioksyd og skiller disse gasser ut sammen med det i overskudd tilførte ammoniakk og likevektsmengden vanddamp. Denne gassblanding blir for det meste etter kondensasjon og/eller absorpsjon i de nevnte trykktrinns ført tilbake i vann eller en vandig oppløsning. Ved denne sirkulasjonsprosess lar det seg ikke unngå at en viss vannmengde føres tilbake til ureasyntesesonen. Nærværet av vann har imidlertid en negativ innflytelse på omsetningen av ammoniumkarbammat i urea og derfor er det ønsket at minst mulig vann føres tilbake.

Etter en kjent fremgangsmåte (se f.eks. U.S. patent nr. 3.356.723) virkeliggjøres spaltningen av det ikke omsatte ammoniumkarbammat og avdrivningen av de frigjorte gasser på den måte at man oppvarmer ureasynteseoppløsningen under høyt trykk under gjennomføring av en karbondioksydmengde, som ved dette virker som avdrivningsmiddel, hvoretter den avdrevne gassblanding likeledes kondenseres under høyt trykk. Jo høyere trykket er ved hvilket kondensasjonen finner sted, desto høyere er også kondensasjonstemperaturen. Kondensasjonsvarmen kan derpå avgis på høyere temperaturnivå og anvendes for fremstillingen av damp av høyere temperatur. Dessuten blir ved temperaturer under 153°C, som er størkningspunktet for ammoniumkarbammat, vannmengden som er nødvendig for å holde ammoniumkarbammatet i oppløsning, og som også føres tilbake til ureasyntesesonen, mindre ved tiltagende temperatur. Kondensasjonen skjer fortrinnsvis ved en

temperatur $>153^{\circ}\text{C}$, fordi da ingen ytterligere vannmengde tilføres. En annen grunn for valget av en høyst mulig kondensasjonstemperatur er den bedre omsetning av ammoniumkarbamat til urea ved høyere temperaturer. Kondensasjonstrykket betinges dog av det for avdrivningsprosessen maksimalt tillatelige trykk, fordi med hensyn til faren for en avleiring av fast ammoniumkarbamat i kondensatoren og i ledningen og på grunn av de store omkostninger er en fortetning av den avdrevne gassblanding uønsket. Det maksimalt tillatelige avdrivningstrykk henger direkte sammen med temperaturnivået, ved hvilket spaltningsvarmen kan tilføres under hensyntagen til unngåelse av en uønsket hydrolyse av urea og dannelsen av biuret, og dette trykk er merkbart lavere enn det optimale ureasyntesetrykk.

Derfor har man i det nevnte patentskrift foreslått å lede inn den i kondensasjonszonen oppstående ammoniumkarbamatopløsning ved hjelp av en pumpe under et trykk for omsetningen av ammoniumkarbamat i urea gunstig trykk til ureasyntesonen (se fig. 1 i dette patentskrift.) Ved denne fremgangsmåte fjernes all ved dannelsen av ammoniumkarbamatopløsningen i kondensasjonszonen frigjort varme ved hjelp av kjølevann. Denne varme faller altså til et lavt temperaturnivå og anvendelsesområdet er derved meget begrenset. Også den ved dannelsen av ammoniumkarbamat fra frisk ammoniakk og karbondioksyd til disposisjon kommende varme avføres. På den annen side tilbakeføres høyverdig varme utenfra for omsetningen av ammoniumkarbamat til urea og for avdrivningsbehandlingen. Som medium for dette kommer i første rekke høytrykksdamp (15 - 25 atmosfærer) i betraktning. Med denne fremgangsmåte er videre den ulempe forbundet at høyverdig varme omsettes i betraktelig grad til varme av ringere verdi. I praksis er dette likt med en avbygning av damp.

Nåværende oppfinnelses oppgave er nå en fremgangsmåte for fremstilling av urea, ifølge hvilken disse varmetap kan reduseres vesentlig. Dette oppnås ifølge oppfinnelsen ved at man gjennomfører ureadannelsen i to trykktrekk, og trykkene i de to trekk er valgt slik at en høyere omsetningsgrad oppnås enn ved hjelp av den kjente fremgangsmåte.

137385

4

Oppfinnelsen vedrører derfor en fremgangsmåte for fremstilling av urea ved hvilken i en første reaksjonssone ved egnete trykk- og temperaturforhold ammoniumkarbamat dannes fra ammoniakk og karbondioksyd, hvilket ammoniumkarbamat i en neste reaksjonssone ved høyere trykk delvis omsettes til urea, den slik oppnådde ureasynteseoppløsning utsettes etter delvis avspenning for en avdrivningsbehandling og derved fraskillelse av de frigjorte gasser, hvorpå disse igjen går tilbake til den første reaksjonssone.

Fremgangsmåte ifølge oppfinnelsen er karakterisert ved at i den første reaksjonssone finner omsetningen av ammoniakk og karbondioksyd til ammoniumkarbamat sted ved et trykk på 90-140 atmosfærer, i en annen reaksjonssone omsettes ved i det vesentlige samme trykk, ammoniumkarbamatet delvis til urea inntil minst 40% av likevektsmengden av urea er dannet, og det i den annen reaksjonssone ikke omsatte karbamat ledes til en tredje reaksjonssone, hvor det ved et trykk på minst 160 atmosfærer omsettes videre inntil minimum 85% av den i denne sone oppnåelige likevektsmengde urea er dannet.

Ved de fra det britiske patent nr. 1 147 734 og det tyske DOS 1 908 355 kjente fremgangsmåter gjennomføres dannelsen av urea også i to reaksjonssoner. Trykket i den andre sone er imidlertid enten likt trykket i den andre sone eller lavere enn dette. Som følge av dette kan man med denne fremgangsmåte ikke oppnå slike omsetningsgrader som ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

Ved de i DOS 2 026 608 og 2 116 267 beskrevne fremgangsmåter finner dannelsen av ammoniumkarbamat og urea sted i en første henh. andre reaksjonssone ved det samme trykk. Ureadannelsen fortsettes imidlertid ikke i en tredje reaksjonssone ved et høyere trykk.

Ved at ureasyntesen utføres i to trykktrinn, kan en betraktelig del, f.eks. over halvparten, av den totale ureamengde danne seg ved ved relativt lavt trykk, slik at den for denne del av ureaproduksjonen nødvendige varme tilføres på et likeledes relativt lavt temperaturnivå, slik at det kan benyttes mindre dyr varme. For dette anvender man fortrinnsvis en del av den varme som oppnås ved kondensasjonen av den i avdrivningssonen utskilte gass ved

at man foretar kondensasjonen delvis i den annen reaksjonssone. Denne varme kan derpå direkte utnyttes og behøver ikke først å omsettes til lavtrykksdamp. Den overskytende mengde lavtrykksdamp er ved dette betydelige mindre, hvilket betyr en fordel hvis det utenfor det vedkommende ureaanlegg ikke gis tilstrekkelig anvendelsesmuligheter for denne damp. Den for ureadannelsen i den tredje reaksjonssone nødvendige varme oppnås fortrinnsvis på den måte at man omsetter i det minste en del av den ved prosessen nødvendige ammoniakk- og karbondioksydmengde i denne reaksjonssone til ammoniumkarbamat.

Fordi ved anvendelse av forholdsreglene ifølge oppfinnelsen en del av ureasyntesen, avdrivningsbehandlingen og kondensasjonen av den avdrevne gassblanding finner sted ved relativt lavt trykk, kan de for dette nødvendige apparater, ledninger, etc. utføres med mindre omkostninger. Trykket i den første reaksjonssone er så høyt at kondensasjonsvarmen for den tilførte gassblanding står til disposisjon ved et temperaturnivå ved hvilket en produksjon av lavtrykksdamp (2-5 atmosfærer) muliggjøres. Det nødvendige totale volum av ureasynteseautoklaven forblir i det vesentlige det samme. Videre behøver mindre ammoniumkarbamat å spaltes, fordi ved det høyere trykk i den tredje reaksjonssonen oppnås høyere omsetningsgrader. Ved dette og på grunn av den kjensgjerning at ved avspenningen av ureasynteseoppløsningen fra høytrykksreaksjonssonen frigjøres allerede en del av den ikke omsette ammoniakk såvel som karbondioksyd, er i avdrivningskolonnen en mindre varmeutvekslende overflate tilstrekkelig, og mindre høytrykksdamp er nødvendig for avdrivningsbehandlingen. Som følge av den større virkningsgrad av avdrivningsbehandlingen, ved hvilken mindre ammoniumkarbamat blir tilbake i synteseoppløsningen, kan også det såkalte lavtrykkstrinn, hvor en spaltning av dette ammoniumkarbamat og en avdrivning og kondensasjon av dissosiasjonsgassene finner sted, være mindre. Avdrivningsbehandlingen skjer ved lavere temperatur, slik at mindre høye krav behøver å stilles til konstruksjonsmaterialet i avdrivningskolonnen med hensyn til korrosjon. For anordningen for kondenseringen av den ved avdrivningsbehandlingen fraskilte gass er likeledes en mindre varmeutvekslende overflate nødvendig, fordi mindre gass må kondenseres.

Oppfinnelsen forklares nærmere med henvisning til vedlagt skjematiske tegning.

På tegningen viser: 1 en ammoniumkarbamatkondensator, 2 en første ureasyntesereaktor, 3 en pumpe, 4 en annen ureasyntesereaktor, 5 en avdrivningskolonne, 6 et lavtrykkstrinn, 7 en vaskekolonne, 8 og 9 ammoniakkpumper, 10 en karbondioksydkondensator, 11, 12 og 13 reduksjonsventiler, 14 en ejetor, og 15 en pumpe.

Ved hjelp av den her skjematisk gjengitte anordning lar fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen seg gjennomføre på følgende måte:

I ammoniumkarbamatkondensatoren 1 (den første reaksjonssone) dannes en ammoniumkarbamatoppløsning ved et trykk på 90-140 atmosfærer, hvilken oppløsning ennå inneholder betraktelige mengder, f.eks. 20-40 % av de oppgitte mengder, av gassformet ammoniakk og karbondioksyd. Ved det forannevnte trykk frigjøres kondensasjonsvarmen på et slikt temperaturnivå, at denne kan anvendes for dannelsen av damp. Den i kondensatoren 1 dannede gass-væskblanding strømmer gjennom ledningen 16 til ureasyntesereaktoren 2 (den annen reaksjonssone), hvor likeledes ved et trykk på 90-140 atmosfærer en del av ammoniumkarbamatet omsettes til urea. Den for dette nødvendige varme oppnås ved kondensasjon av de ennå tilstedeværende gassformete reaksjonskomponenter. Den gassmengde som skal kondenseres såvel som oppholdstiden i ureasyntesereaktoren 2, er blitt valgt slik at ved det foreliggende trykk tilbakelegges veien som fører til kjemisk likevekt med 40-85 %. Det er selvfølgelig også mulig å kondensere gassblandingen i ammoniumkarbamatkondensatoren 1 fullstendig og bringe en del av kondensasjonsvarmen indirekte over et varmeutvekslingssystem til ureasyntesereaktoren 2 eller tilføre den i ureasyntesereaktoren 2 nødvendige varme helt eller delvist utenfra. Disse muligheter er imidlertid mindre tiltrekkende. Over overløpsledningen 17 ledes fra reaktoren 2 en vandig oppløsning av urea, ikke-omsatt ammoniumkarbamat og ikke-bundet ammoniakk. Fra den øvre del av reaktoren 2 strømmer gjennom ledningen 18 en avgassblanding som inneholder de ikke kondenserbare gasser som hovedsakelig er ført inn med frisk ammoniakk og karbondioksyd til prosessen. Denne avgassblanding ledes til vaskekolonnen 7, hvor de ennå forekommende ammoniakk- og karbon-

dioksydmengder tilbakevinnes. Restgassen avgis over reduksjonsventilen 13.

Ureasyntesenoppløsningen fra reaktoren 2 transporteres ved pumpen 3 over ledningen 19 under et trykk på minst 160 atmosfærer og fortrinnsvis 180-200 atmosfærer, til ureasyntesereaktoren 4 (den tredje reaksjonssone). Til denne reaktor tilføres ammoniakk gjennom ledningene 22 og 23 som tilføres ved 20 og bringes til det nødvendige trykk ved hjelp av pumpene 8 og 9 henh. karbondioksyd som tilføres ved 21 komprimeres ved hjelp av kompressoren 10 til det nødvendige trykk. Den ved dannelsen av ammoniumkarbammat fra denne ammoniakk og karbondioksyd frigjorte varme er nødvendig for at ved det valgte trykk og oppholdstid tilbakelegges veien til kjemisk likevekt for det i denne reaktor tilstedeværende system med mindre 85 %. Karbondioksydmengden som er nødvendig for dette utgjør f.eks. 10-15 % av den totalt ved prosessen nødvendige mengde. Ammoniakkmengden er fra f.eks. 40-60 % av totalmengden.

Den fra reaktoren 4 uttredende ureasynteseoppløsning, som foruten urea, ammoniumkarbammat og vann også inneholder fri ammoniakk avspennes ved hjelp av reduksjonsventilen 11 i ledningen 24 til omtrent trykket i ammoniumkarbamatkondensatoren 1 og ureasyntesereaktoren 2 og ledes oventil inn i avdrivningskolonnen 5. Oppløsningen strømmes i denne kolonne gjennom lodrette rør nedover i motstrøm til et avdrivningsmiddel, f.eks. karbondioksyd, som tilføres fra et middelstrykktrinn for kompressoren 10 over ledningen 25. Rørene oppvarmes ved hjelp av damp av ca. 15-25 atmosfærer. Den avdrevne ureasynteseoppløsning forlater kolonnen 5 gjennom ledningen 26 og behandles etter reduksjon av trykket til 2-4 atmosfærer i reduksjonsventilen 12 i lavtrykkstrinnet 6 for fjerning av ennå tilstedeværende ammoniumkarbammat. Den ved dette dannede vandige ureaoppløsning avgår gjennom ledningen 27 og tilføres et inndampnings- eller krystallasjonstrinn for videreforarbeidelse (ikke vist). Den i lavtrykkstrinnet 6 utvunne fortynnete ammoniumkarbammatoppløsning ledes ved hjelp av pumpen 15 over ledningen 28 til vaskekolonnen 7, hvor den anvendes som vaskevæske.

Den gassblanding som samler seg oventil i avdrivningskolonnen 5 består av ammoniakk, karbondioksyd, vanndamp og inerte bestanddeler og ledes gjennom ledningen 29 inn i ammoniumkarbamatkondensatoren 1, hvor - som allerede nevnt - bare en delvis kondensasjon utføres. For at kondensasjonen skal finne sted på et høyst mulig temperaturnivå innføres gjennom ledningene 30 og 31 også den fra vaskekolonnen 7 uttredende fortynnete ammoniumkarbamatoppløsning i kondensatoren 1. For dette benytter man en ejektor 14, som drives av den over pumpen 8 og ledningen 33 tilførte flytende ammoniakk. Ved hjelp av denne ammoniakkmengde oppnås det for den optimale kondensasjonstemperatur ønskete forhold mellom ammoniakk og karbondioksyd i kondensatoren. Det kan likeledes ved hjelp av ejektoren 14 over ledningene 32 og 31 tilsuges et kvantum urea- og ammoniumkarbamatholdig oppløsning fra ureasyntesereaktoren 2, fordi også ved dette en økning av kondensasjonstemperaturen i kondensatoren 1 kan realiseres. Ved disse forholdsregler oppnås at damp fremstilles med høyst mulig trykk og høyst mulig temperatur.

EKSEMPEL

Ved hjelp av fremgangsmåten, som er beskrevet foran med henvisning til diagrammet, fremstilles 100 tonn urea pr. dag. For dette er 56,6 tonn NH_3 og 73,4 tonn CO_2 nødvendig.

I ammoniumkarbamatkondensatoren 1, lavtrykksreaktoren 2 og avdrivningskolonnen 5 anvendes et trykk på 110 atmosfærer og i høytrykksreaktoren 4 et trykk på 180 atmosfærer.

Ved det nevnte trykk på 110 atmosfærer og en temperatur på 168°C danner det seg i ammoniumkarbamatkondensatoren en gass/væskeblanding bestående av:

123,8 tonn NH_3
115,2 tonn CO_2
18,0 tonn H_2O + inertgass

I denne blanding befinner 15 % av ammoniakken og karbondioksydet seg i gassfasen. I lavtrykksreaktoren 2, hvor temperaturen er 172°C , kondenserer disse NH_3 - og CO_2 -mengder seg likeledes til ammoniumkarbamat og det danner seg 63 tonn urea, tilsvarende over 70 % av likevektsmengden og 63 % av totalproduksjonen.

Den i lavtrykksreaktoren 2 dannede ureasynteseoppløsning består av:

63 tonn urea
75 tonn NH_3
58,1 tonn CO_2
36,9 tonn H_2O

Fra denne oppløsning dannes i høytrykksreaktoren 4 ved en temperatur på 195°C ennå 37 tonn urea. Den for dette nødvendige varme oppnås ved at i denne reaktor dannes ammoniumkarbamat fra friskt tilført NH_3 henh. CO_2 i mengder på 29 henh. 11 tonn. Den totale fra høytrykksreaktoren uttredende ureamengde beløper

137385

10

seg til mere enn 95 % av likevektsmengden. Den over ledningen 24 avgående ureasynteseoppløsning har etterfølgende sammensetning:

100	tonn urea	
83	"	NH_3
12	"	CO_2
48	"	H_2O

I denne oppløsningen befinner seg ytterligere små mengder inertgasser og gassformet NH_3 og CO_2 .

Etter trykkavspenning til 110 atmosfærer ved hjelp av reduksjonsventilen 11 faller som følge av behandlingen i avdrivningskolonnen 5 med 62,4 tonn CO_2 en ureasynteseoppløsning av etterfølgende sammensetning ut:

100	tonn urea	
10	"	NH_3
13	"	CO_2
44,1	"	H_2O

Fra avdrivningskolonnen 5 tilføres ammoniumkarbamatkondensatoren 1 en gassblanding som har følgende sammensetning:

73,0	tonn	NH_3	
91,4	"	CO_2	
3,9	"	H_2O	+ inertgass

Ammoniumkarbamatkondensatoren 1 tilføres videre ved hjelp av ejektoren 14 en mengde på 27,6 tonn NH_3 . Ejektoren sørger for tilsugning av den i vaskekolonnen 7 dannede fortynnete ammoniumkarbamatoppløsning, som består av:

23,3	tonn	NH_3	
23,8	"	CO_2	
14,1	"	H_2O	

Lavtrykksreaktoren 2 og høytrykksreaktoren 4 arbeider under praktisk talt adiabatisk betingelser. Det tilføres eller bortføres ingen varme. For oppvarming av avdrivningskolonnen 5 benyttes mettet damp av 22 ato. Den nødvendige mengde er 77,5 tonn.

Den i ammoniumkarbamatkondensatoren 1 frigjorte varme anvendes for fremstilling av 100 tonn damp av 3 ato. Av denne mengde kan 80 til 90 tonn anvendes i lavtrykkssirkulasjonstrinnet og ved sluttforarbeidelsen. Det forblir således en mengde på 10 til 20 tonn lavtrykksdamp til disposisjon. Hvert tonn urea krever således 775 kg damp av 25 ato og 100 til 200 kg lavtrykksdamp står til disposisjon for andre formål.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for fremstilling av urea, hvorved det i en første reaksjonssone ved egnete temperatur- og trykkforhold fremstilles ammoniumkarbamat fra ammoniakk og karbondioksyd, hvilket ammoniumkarbamat i en neste reaksjonssone delvis omsettes til urea, den slik oppnådde ureasynteseoppløsning utsettes etter delvis avspenning for en avdrivningsbehandling og de derved frigjorte gasser skilles fra, og ledes tilbake til den første reaksjonssone, k a r a k t e r i s e r t v e d a t i den første reaksjonssone finner omsetningen av ammoniakk og karbondioksyd til ammoniumkarbamat sted ved et trykk på 90-140 atmosfærer, i en annen reaksjonssone omsettes ved i det vesentlige samme trykk, ammoniumkarbametet delvis til urea inntil minst 40 % av likevektsmengden av urea er dannet, og det i den annen reaksjonssone ikke omsatte karbamat ledes til en tredje reaksjonssone, hvor det ved et trykk på minst 160 atmosfærer omsettes videre inntil minimum 85 % av den i denne sone oppnåelige likevektsmengde urea er dannet.

137385

12

2. Fremgangsmåte etter krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at man i den annen reaksjonssone innstiller dannelsen av urea til 70-95% av likevektsmengden.

3. Fremgangsmåte etter krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at den nødvendige varmemengde for dannelsen av urea i den tredje reaksjonssone tas fra den samtidige eksoterme omsetning av ammoniakk og karbondioksyd til ammoniumkarbamat.

137385

