

Brevet N° **63591**
 du **27 août 1981**
 Titre délivré : **14 AVR. 1982**

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

BL-5177/70 '81



Monsieur le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes
 Service de la Propriété Intellectuelle
 LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La soc.dite SNAMPROGETTI S.p.A., Corso Venezia 16, Milan, Italie (1)
représentée par E.Meyers & E.Freylinger, Ing.conseils en propr.ind., (2)
46 rue du Cimetière, Luxembourg, agissant en qualité de mandataires
 dépose(nt) ce *vingt-sept août mil neuf cent quatre vingt un* (3)
 à *15⁰⁰* heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :
 1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :
"Procédé de production d'urée" (4)

2. la délégation de pouvoir, datée de *Milan* le *24 juillet 1981*
 3. la description en langue *française* de l'invention en deux exemplaires;
 4. *une* planches de dessin, en deux exemplaires;
 5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,
 le *vingt-neuf juillet mil neuf cent quatre vingt un*
 déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
 1. *Vincenzo LAGANA', via Sismondi 43, Milan, Italie* (5)
 2. *Virginio CAVALLANTI, via Pietro da Vailate 8, Vailate (Cremona), Italie*

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
 (6) *brevet* déposée(s) en (7) *Italie*
 le *vingt-neuf août mil neuf cent quatre vingt* (8)
sous le No 24357 A/80
 au nom de *la déposante* (9)
 élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
46 rue du Cimetière, Luxembourg (10)
 sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les
 annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à *six* mois. (11)
 Le *un des mandataires*

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

27 août 1981

à *15⁰⁰* heures



Pr. le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes,
 P. d.

A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il a lieu «représenté par ...» agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7) pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

Revendication de la priorité d'une demande de
brevet déposée en Italie le 29 août 1980 sous
le No 24357 A/80

B R E V E T D ' I N V E N T I O N

Procédé de production d'urée

La soc.dite SNAMPROGETTI S.p.A.
Corso Venezia 16
I - Milan

Procédé de production d'urée.

La présente invention est relative à un procédé de production d'urée.

La technique antérieure a décrit de nombreux procédés pour la production d'urée et le problème général dans les procédés de préparation de l'urée est la récupération du carbamate d'ammonium qui est contenu dans l'effluent du réacteur de synthèse de l'urée.

Pour résoudre ce problème général, une ou plusieurs opérations de récupération ont été suggérées, qui sont de différents types.

Parmi ces opérations, on peut rappeler la décomposition thermique avec strippage simultané des produits de décomposition à l'aide de gaz provenant de l'extérieur et plus particulièrement avec de l'ammoniac ou de l'anhydride carbonique et la décomposition thermique avec autostrippage simultané des produits de décomposition qui sont entraînés par l'ammoniac ou éventuellement l'anhydride carbonique provenant de l'effluent du réacteur de synthèse pendant le chauffage de celui-ci.

La décomposition thermique avec autostrippage simultané provoqué par l'ammoniac en excès dissous dans l'effluent du réacteur de synthèse de l'urée est décrite par exemple dans le brevet britannique n° 1 184 004 de la demanderesse.

L'opération d'autostrippage exige un échangeur de chaleur à faisceau tubulaire vertical à travers lequel s'écoule l'effluent du réacteur de synthèse de l'urée sous forme d'un film mince le long de la paroi interne des tubes du faisceau et la chaleur pour la décomposition est fournie à l'extérieur des tubes par un fluide chaud ou un fluide quelconque cédant de la chaleur. Un appareil approprié à cet effet est décrit par exemple dans le brevet britannique n° 1 552 682 de la demanderesse.

L'opération de décomposition avec autostrippage ou l'opération de décomposition avec strippage, prises chacune séparément, ne sont pas en mesure de libérer la solution aqueuse d'urée de la totalité du carbamate qu'elle contient et ceci est spécialement vrai lorsque ladite opération est

exécutée sous une pression qui est égale ou proche de la pression de synthèse.

Pour cette raison, d'autres traitements sont généralement prévus pour la solution d'urée sortant de l'opération d'autostripping et de tels traitements qui ont pour objet d'éliminer le carbamate résiduel sont également décrits dans le brevet britannique 1 184 004.

Il est évident que de tels traitements supplémentaires peuvent être exécutés en utilisant un agent de stripping et à ce sujet, le brevet italien n° 875 128 correspondant au brevet britannique n° 1 272 873, peut être mentionné, ce brevet prévoyant un second stade de stripping sous la même pression que celle du premier stade d'autostripping dans lequel on utilise un fluide de stripping qui est le mélange de N_2 et H_2 destiné à la synthèse de l'ammoniac.

Comme cela est indiqué ci-dessus, il est connu dans la technique que CO_2 peut être utilisé dans le stripping de la solution d'urée; ceci est décrit plus particulièrement dans le brevet britannique n° 952 764.

L'exploitation de CO_2 en tant qu'agent de stripping dans le second stade est décrite dans la demande de brevet allemand publiée 2 819 218. Cette dernière prévoit la décomposition du carbamate dans le premier stade en présence d'ammoniac et dans le second stade en présence d'anhydride carbonique, le second stade servant également de stade de stripping relativement à l'ammoniac dissous dans la solution d'urée, les deux stades étant exécutés sous la même pression que celle existant dans le réacteur de synthèse de l'urée.

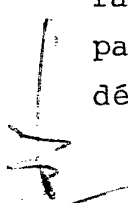
D'un point de vue théorique, le procédé conforme à la demande allemande 2 819 218 peut être exécuté sous des pressions très élevées étant donné que la décomposition en deux stades avec les deux agents de stripping susmentionnés, doit éliminer de manière efficace à la fois le carbamate et l'ammoniac dissous en dépit des pressions élevées. Cependant, on a noté que sous des pressions élevées dans le stade de décomposition à l'anhydride carbonique, une corrosion sévère a lieu qui est provoquée à la fois par les températures élevées utilisées pour décomposer le carbamate résiduel et par l'anhydride carbonique lui-même

qui est, comme cela est bien connu, extrêmement corrosif même aux températures usuelles.

En outre, le procédé conforme à la demande allemande susmentionnée, même si théoriquement il doit permettre l'élimination complète à la fois du carbamate d'ammonium et de l'ammoniac, ne conduit pas en pratique à un tel résultat car la solution finale sortant du second stade contient encore des quantités élevées d'ammoniac et d'anhydride carbonique, à la fois séparément et en combinaison, de l'ordre de 20 à 28%.
Le fait d'avoir une quantité résiduelle de carbamate et d'ammoniac oblige donc à décomposer ce carbamate en au moins deux stades supplémentaires, l'un à une pression de 10 à 25 bars et l'autre à une pression d'environ 1 à 5 bars, dans la mesure où la température de l'eau de refroidissement ne provoque pas la condensation de l'ammoniac et de l'anhydride carbonique, de sorte que ces derniers doivent être recyclés en les pompant sous forme liquide.

Parmi les procédés usuels, on connaît aussi celui décrit dans le brevet US n° 3 607 938 selon lequel la décomposition du carbamate d'ammonium peut être exécutée en deux stades, le premier utilisant l'ammoniac en tant qu'agent de strippage et étant exécuté sous la même pression que la synthèse, tandis que le second stade utilise l'anhydride carbonique comme agent de strippage et est exécuté sous une pression qui est inférieure à la pression de synthèse. Le problème de la corrosion est résolu par le brevet US n° 3 607 938 en utilisant comme agents de strippage dans le second appareil de décomposition, CO_2 conjointement avec une partie des produits de décomposition recyclés en tête du stripper, et ceci afin de diluer l'anhydride carbonique dans une quantité importante d'ammoniac et surtout, en choisissant à la fois la pression de synthèse et la pression de décomposition dans une gamme basse, de l'ordre de 135 bars, comme cela est suggéré dans l'exemple dudit brevet.

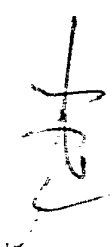
Le fait d'être obligé d'opérer sous des pressions relativement faibles implique évidemment un rendement plus faible de l'urée dans le réacteur de sorte que le procédé n'est pas satisfaisant économiquement. La demanderesse a alors découvert qu'il est possible, de manière surprenante, de



décomposer le carbamate d'ammonium dans le second stripper avec de l'anhydride carbonique tout en évitant le phénomène de corrosion mentionné ci-dessus et en distribuant pour le décomposer le carbamate résiduel dans les stades de basse pression, en exécutant
5 simultanément la synthèse à des pressions élevées, l'avantage de ce procédé étant de fournir un rendement élevé.

Conformément au procédé de la présente invention, la synthèse est exécutée sous une pression de 180 à 250 bars à partir d'ammoniac et d'anhydride carbonique dans un rapport
10 molaire NH_3/CO_2 de 5 : 1 à 8 : 1 dans une zone de synthèse, en déchargeant la solution ainsi obtenue à partir de la zone de synthèse dans une première zone de décomposition du carbamate d'ammonium dans laquelle l'ammoniac en excès qui est présent dans la solution d'urée provenant de la zone de
15 synthèse agit à contre-courant avec la solution, en tant que moyen d'autostripping des produits de décomposition du carbamate, cette première zone de décomposition étant sous une pression égale ou sensiblement égale à celle de la zone de synthèse, en séparant dans la première zone de décomposition
20 une solution d'urée contenant une quantité de carbamate de 5 à 25% et une phase gazeuse composée des produits de décomposition du carbamate d'ammonium et d'une quantité d'ammoniac en excès par rapport à la quantité stoechiométrique nécessaire pour le carbamate d'ammonium comprise entre 50 et 90% de la quantité
25 totale de gaz, en introduisant la solution d'urée de la première zone de décomposition dans la seconde zone de décomposition opérant sous une pression qui est inférieure de 30 à 50 bars à celle de la première zone, le fluide de stripping dans ladite seconde zone de décomposition étant l'anhydride carbonique.

30 Les températures dans la première zone de décomposition sont ajustées de manière à respecter les conditions indiquées ci-dessus en ce qui concerne la quantité de carbamate résiduel dans la solution d'urée et en ce qui concerne la quantité d'ammoniac en excès dans la phase gazeuse, ce dernier étant
35 directement recyclé, sans être condensé, dans la zone de synthèse de l'urée. Les températures dans la première zone de décomposition sont maintenues dans la gamme allant de 180 à 215°C.



Les températures dans la seconde zone de décomposition sont maintenues dans la gamme allant de 160 à 210°C.

Les produits de décomposition et l'ammoniac séparés de la solution d'urée dans la seconde zone de décomposition
5 sont condensés sous une pression qui est sensiblement égale à celle de la seconde zone de décomposition et le condensat est pompé et recyclé dans la zone de synthèse.


Le procédé conforme à la présente invention sera mieux compris par référence à la figure unique du dessin annexé
10 qui représente un mode de réalisation préféré non limitatif de la portée de la présente invention.

De l'ammoniac liquide 1 (est pompé par une pompe 2) et, après refroidissement en 3 et 4, est introduit par l'intermédiaire du tube 5 dans le réacteur de synthèse d'urée 6; ce
15 dernier est alimenté, par l'intermédiaire du tube 7, avec les produits de décomposition et l'ammoniac en excès sortant du décomposeur primaire 8 dans lequel est introduit par l'intermédiaire du tube 9 de l'air de manière à passiver le décomposeur primaire 8 ainsi que le réacteur 6. Le réacteur 6 reçoit également, par l'intermédiaire du tube 10, le condensat provenant
20 du second stade de décomposition.

La solution d'urée qui contient du carbamate d'ammonium et l'ammoniac en excès non transformés est introduite, par l'intermédiaire du conduit 11, dans le décomposeur primaire 8,
25 duquel elle est déchargée par l'intermédiaire du conduit 12, sous forme d'une solution d'urée qui contient le carbamate qui n'a pas été décomposé en 8 et l'ammoniac en excès qui n'a pas été éliminé en 8.

La solution qui a été déchargée du décomposeur primaire 8
30 augmente de volume dans la vanne 13 en raison de la chute de pression de 30 à 50 bars et est introduite dans le décomposeur secondaire 14 dans lequel a lieu un strippage à l'anhydride carbonique provenant de 15 après avoir été comprimé à l'aide d'un compresseur 16.

35 Le décomposeur secondaire 14 est également alimenté par le courant gazeux 17 qui a été amené par la vanne 18 à la pression inférieure du décomposeur secondaire : ce courant provient de la tête du réacteur 6 et est composé de NH_3 , CO_2 ,



oxygène, azote et d'autres gaz inertes éventuellement présents dans les courants d'alimentation.

Les vapeurs entraînées dans le décomposeur secondaire 14, l'anhydride carbonique de strippage et les gaz inertes sont déchargés par l'intermédiaire du tube 19 et sont ensuite condensés dans un condenseur 20, la phase liquide étant séparée de la phase gazeuse 21 dans un séparateur 22. La solution d'urée 23 sortant du décomposeur secondaire 14 est ensuite amenée à augmenter de volume sous une pression de 1 à 5 bars et est soumise à des opérations de distillation usuelles en 24 à la suite de quoi on obtient une solution 32 qui est concentrée sous vide en 25, de sorte qu'on obtient de l'urée fondue 26 qu'on met sous forme de pastilles ou granules; on obtient aussi des condensats 27. Ces condensats 27 provenant de la section 25 de concentration sous vide sont envoyés dans la section de traitement 35 et on obtient des eaux résiduaires 33 en même temps qu'une liqueur ammoniacale qui est recyclée par l'intermédiaire du tube 34 dans le condenseur 28.

Les vapeurs ammoniacales obtenues en tête de 24 sont condensées en 28 et envoyées, par l'intermédiaire de la tubulure 29, dans le réservoir 30 pour être recyclées dans le condenseur 20 par l'intermédiaire d'une pompe 31.

Il est intéressant d'observer que, d'un point de vue énergétique, le procédé conforme à la présente invention est plus avantageux que celui faisant l'objet de la demande allemande 2 819 218 parce que, entre autres, la suppression du stade sous une pression de 10 à 25 bars compense largement les frais de recompression du carbamate, qui a été séparé dans le second stade, à la pression de synthèse.

Un exemple pratique va maintenant être donné pour montrer les résultats obtenus avec le procédé selon l'invention, étant entendu que cet exemple ne limite en aucune manière l'invention.

EXEMPLE

Pour une production de 1 500 tonnes par jour, on suit le schéma de procédé représenté sur le dessin annexé. Les débits les plus importants sont indiqués dans le tableau ci-dessous.

TUBE	1	5	15	11	12	23
DESCRIPTION	NH ₃ LIQ	NH ₃ LIQ	CO ₂ GAZEUX	LIQUIDE	LIQUIDE	LIQUIDE
T(°C)	15	120	160	190	200	180
P (atm-abs)	10	200	150	200	200	150
NH ₃ (Kg/h)	35417	35417	-	85877	43603	7543
CO ₂ (Kg/h)	-	-	45831	16954	10174	9699
UREE (Kg/h)	-	-	-	62499	62499	62499
H ₂ O (Kg/h)	-	-	-	34153	29070	28016
TOTAL	35417 (%)	35417 (%)	45831 (%)	199483 (%)	145346 (%)	107757 (%)

TUBE	32	26	29	10	34
DESCRIPTION	LIQUIDE	UREE FONDUE	LIQUIDE	LIQUIDE	LIQUIDE
T(°C)	140	140	70	170	40
P (atm-abs)	4,5	0,03	4,5	200	4,5
NH ₃ (Kg/h)	1731	-	7543	43603	1731
CO ₂ (Kg/h)	.694	0,8	9699	56006	694
UREE (Kg/h)	62499	62499	62499	62499	62499
H ₂ O (Kg/h)	21639	-	9266	10320	2889
TOTAL	86563 (%)	62499 (%)	26508 (%)	109929 (%)	5314 (%)

N/C = 5
H/C = 0,6
m = 0,73

147

REVENDEICATIONS

1. Procédé de production d'urée à partir d'ammoniac et d'anhydride carbonique avec un rapport molaire NH_3/CO_2 de 5 : 1 à 8 : 1 comprenant la synthèse et la décomposition
5 du carbamate d'ammonium qui est contenu dans la solution d'urée en deux stades, le premier utilisant l'ammoniac comme agent d'autostrippage et le second l'anhydride carbonique comme agent de stripping externe, procédé caractérisé par le fait que la
synthèse et la décomposition dans le premier stade de décom-
10 position sont exécutées sous la même pression ou sensiblement sous la même pression comprise entre 180 et 250 bars, tandis que la décomposition dans le second stade est exécutée sous une pression inférieure de 30 à 50 bars à la pression du premier stade.

15 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'une solution d'urée contenant 5 à 25 % de carbamate est déchargée de la première zone de décomposition.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'une phase gazeuse est déchargée de la première zone
20 de décomposition, cette phase gazeuse contenant une quantité d'ammoniac en excès par rapport à la quantité stoechiométrique requise pour former du carbamate d'ammonium, ledit excès d'ammoniac étant compris entre 50 et 90% du débit total de gaz.

25 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que la phase gazeuse provenant de la première zone de décomposition est recyclée directement dans la zone de synthèse d'urée sans avoir été préalablement condensée.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par
30 le fait que la température dans la première zone de décomposition est maintenue dans la gamme allant de 180 à 215°C.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la température dans la seconde zone de décomposition est comprise entre 160 et 210°C.

