



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) Nr. 163559

(51) Int. Cl.⁵ B 01 J 10/00, C 07 C 273/02,
F 16 L 58/08

(21) Patentsøknad nr. **851574**
(22) Inngivelsesdag 19.04.85
(24) Løpedag 19.04.85
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(71)(73) Søker/Patenthaver **SNAMPROGETTI S.p.A.,**
Corso Venezia 16,
I-Milano, IT

(86) Internasjonal søknad nr. -
(86) Internasjonal inngivelsesdag -
(85) Videreføringsdag -

(41) Alment tilgjengelig fra 21.10.85
(44) Utlegningsdag 12.03.90

(72) Oppfinner **SERGIO MENICATTI, Milano,**
CESARE MIOLA, S. Donato
Milanese, Milano,
FRANCO GRANELLI, Milano,
IT

(74) Fullmektig Siv.ing. Audun Kristensen,
J.K. Thorsens Patentbureau A/S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 20.04.84, IT, nr. 20635/84.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **ANLEGG FOR FREMSTILLING AV UREA OG**
FREMANGSMÅTE FOR FREMSTILLING AV RØR
FOR ANVENDELSE I NEVNTE ANLEGG.

(57) Sammendrag

Fremgangsmåte for fremstilling av urea, hvor karbamatspalt-
ningsinnretningene og/eller kondensatorene er utstyrt med rør
som er belagt innvendig med zirkonium.

(56) Anførte publikasjoner Chemical Engineering, 13.5.1974, side 118-124.

Foreliggende oppfinnelse vedrører et anlegg for fremstilling av urea omfattende en eller flere reaktorer for omsetning av ammoniakk og CO_2 , spaltingsinnretning(er) for spalting av ammoniumkarbamat med eventuell stripping av spaltingsproduktene, og kondensator(er) for kondensasjon av spaltingsproduktene, hvor spaltingsinnretningen(e) og/eller kondensatoren(e) utgjøres av stål egnet for ureafremstilling og omfatter en rorbunt og det særegne er at rørene i rorbunten består av rustfritt stål belagt innvendig med en rørformet zirkoniumfolie som ikke er sveiset til rørene.

Oppfinnelsen vedrører også en fremgangsmåte for fremstilling av rør for anvendelse i anlegg og det særegne ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er at zirkoniumfolierør føres inn i rørene av rustfritt stål hvorved forskjellen mellom indre diameter av stålrørene og ytre diameter av zirkoniumrørene foretrukket er i området 0,2 - 0,5 mm, idet de ytre rørene av rustfritt stål og de indre zirkoniumfolierørene bringes til å nærme seg til hverandre ved å utvide de indre zirkoniumfolierørene inntil den nødvendige sammenhefting er oppnådd.

Disse og andre trekk ved oppfinnelsen fremgår av patentkravene.

Mange fremgangsmåter er til nå kjent for fremstilling av urea.

I kjente fremgangsmåter omsettes ammoniakk med karbondioksyd i en eller flere reaktorer, og sluttproduktet er en vandig oppløsning som inneholder urea, ammoniumkarbamat som ikke er omdannet til urea og overskudd av ammoniakk som ikke er forbrukt ved syntesen.

Ammoniumkarbamat fjernes fra den vandige løsning ved at karbamatet spaltes i spaltningsinnretninger under trykk som i vesentlig grad tilsvarende det trykk som anvendes under syntesen eller lavere, ned til verdier under atmosfæretrykk.

163559

2

Spaltningen av karbamatet skjer ved at varme tilføres utenfra, ved hjelp av indirekte varmeveksling med et varmere fluid som stripper spaltningsproduktene med inerte gasser, eller ved hjelp av ammoniakk eller karbondioksyd eller blanding av inerte gasser med ammoniakk og/eller karbondioksyd, men strippingen kan også foregå ved at man utnytter ammoniakkoverskuddet i urealøsningen (selvstripping) og man unngår dermed tilførsel av strippemiddel utenfra.

Produktene fra spaltningen av karbamatet sammen med de eventuelle strippemidlene (ikke omfattende de inerte gasser) kondenseres vanligvis i kondensatorer og en får et fluid som resirkuleres til syntesereaktorene.

Det henvises til følgende patentskrifter som beskriver prosesser vedrørende ureafremstilling som beskrevet i det foregående: U.S. patentskrift 4.314.077; G.B. patentskrift 1.184.004; G.B. patentskrift 1.292.515; U.S. patentskrift 3.984.469; U.S. patentskrift 4.137.262; Tysk patentskrift 2.116.267; Fransk patentskrift 2.489.323.

De mest kritiske trinn i prosessgjennomføringen er når ammoniumkarbamat befinner seg ved sin høyeste konsentrasjon og temperatur, og i de nevnte prosessene faller disse trinnene sammen med spaltningen av ammoniumkarbamat (stripping) og kondensasjon.

Problemet som må løses i disse trinn gjelder korrosjon som skyldes ammoniumkarbamat og CO_2 (benyttes som strippemiddel eller er frigitt ved spaltningen av karbamatet).

Problemene med korrosjon er særlig fremtredende dersom det for spaltning av karbamat og kondensasjon av spaltningsprodukter og mulige strippemidler, benyttes utstyr av typen med vertikale rørbunter hvor væsken som skal spaltes eller kondenseres fordeles langs rørveggene. Utstyr av kjent type som kan benyttes er enten material belagt med titan eller titanrør, der fluidene som kondenseres, strippest eller

spaltes strømmer.

Andre foreslåtte alternativer av kjent type er bruk av høy-legerte austenittiske og/eller tofasede austenittiske ferrittiske stålmaterialer.

Med hensyn til material av den første typen, dvs stål-material belagt med titan, er dette materialer som krever spesielle maskinbearbeidingsteknikker, mens austenittisk og/eller tofasede austenittisk ferrittisk stålmaterial ikke har helt tilfredsstillende egenskaper i de områdene hvor korrosjon, termiske og mekaniske påkjenninger er større.

Fra Chemical Engineering av 13.05.74 side 118 - 124 og av 26.09.1960 side 96 - 98 er det kjent at zirkonium utviser fremragende motstand mot korrosjon og er derfor egnet for bekledning av ureareaktorer. Problemet består imidlertid i at zirkonium er vanskelig å bearbeide, det er særlig vanskelig å sveise, og har en varmeutvidelseskoeffisient som er omtrent halvparten av stål. Anvendelsen ved den foreliggende oppfinnelse, som indre kledning i de sterkt korrosjonsutsatte rør i spaltings- og/eller kondensatorinnretninger, medfører spesielle fordeler som ikke kunne forutsees ut fra den kjente teknikk.

I forbindelse med den foreliggende oppfinnelse har man funnet at man kan unngå disse problemene ved å benytte material av stål kvalitet som vanlig anvendt for ureafremstilling, og som vanlig anvendes for andre deler av utstyret enn de rør som er i kontakt med prosessfluidene og rustfrie stålrør i form av en rørbunt hvor de ytre deler av rørene kan være av samme ståltype som i de nevnte andre deler av utstyret, idet rørene som nevnt kles innvendig med en tynn folie av zirkonium som ikke er sveiset fast til det ytre røret. Fremstilling av urea omfatter som nevnt reaksjonstrinnene mellom ammoniakk og CO_2 , spaltning av ammoniumkarbamat og mulig stripping av spaltningsproduktene (som særlig innebærer at urealøsningen inneholdende karbamat

163559

4

renner som en tynn film på de indre rørveggene av de vertikale rørbuntene), kondensasjon av spaltningsproduktene og resirkulering av disse tilbake til reaksjonstrinnene. Spaltningsinnretningen(e) for ammoniumkarbamat og/eller kondensatoren(e) omfatter utenom selve rørene (i de deler som er i kontakt med fluidstrømmene i prosessen) deler av stål av type som vanlig anvendt for ureafremstilling.

De zirkoniumbelagte rørene, som en finner i spaltningsinnretningene og/eller kondensatorene fremstilles i følge den foreliggende oppfinnelse, ved at zirkoniumfolierør som nevnt føres inn i rør av rustfritt stål mens man tar hensyn til at forskjellen mellom den indre diameter av det rustfrie stålåret og den ytre diameter av zirkoniumfolieråret er mest hensiktsmessig, foretrukket mellom 0,2 og 0,5 mm. De ytre rør av rustfritt stål og de indre zirkoniumfolierør bringes til å nærme seg til hverandre ved å utvide de indre rør inntil den nødvendige sammenhefting er oppnådd. Dette kan utføres ved hjelp av en passende teknikk (f. eks en mekanisk teknikk).

Man har overraskende nok funnet at foruten kostnadsreduksjoner for spaltnings og kondensasjonsutstyret som skyldes bruk av stål av en type som er vanlig anvendt ved ureafremstilling, idet zirkoniumdelene kun er en tynn folie inne i rørene med foretrukket tykkelse mindre enn 0,8 mm, er endeforbindelsen mellom de ytre rør og de indre zirkoniumrørene av en slik karakter at karbamatet ikke forårsaker korrosjon i denne forbindelse, og det er til og med mulig å ikke sveise de to metallene sammen.

En annen fordel med oppfinnelsen, i tillegg til dem som er beskrevet over, består i at rørene lett kan sveises utvendig til rørplatene på grunn av at materialet i den ytre røroverflaten er det samme eller forlikelig med materialet i rørplatene og resten av utstyret.

Utstyr som benyttes i prosessen er vist skjematisk i fig. 1, 2 og 3.

Fig. 1 viser en karbamatstripper (1) utstyrt med en øvre rørplate (2) og en nedre rørplate (3) hvorigjennom rørene av rustfritt stål belagt innvendig med zirkonium passerer [kun ett av disse rørene (4) er vist].

Fig. 2 og 3 viser to forskjellige typer av sveising for det ytre rør av rustfritt stål.

Fig. 2 viser at sveisingen mellom det ytre rør og rørplaten er utført uten å fjerne den delen av det indre zirkoniumrør som er berørt av sveisingen.

Fig. 3 viser i motsetning til det ovennevnte at sveisingen mellom det ytre rør og rørplaten er utført etter at zirkoniumdelen av det indre rør som kunne vært berørt av sveisingen er fjernet.

Det rustfrie stålet som benyttes i de ytre rørene er foretrukket valgt mellom AISI 316 L eller stål av tilsvarende kvalitet vanlig anvendt ved ureafremstilling, eller 25 Cr, 22 Ni, 2 Mo stål som vanlig anvendt for formålet, eller austenittisk og/eller tofase austenittisk ferrittisk stål.

Zirkoniumbelegget er fortrinnsvis av type ASTM B523 av kvalitet R 60702/ R 60704/ R 60705 eller tilsvarende.

I driftsprøver utført med strippere i industrielle anlegg utstyrt med zirkoniumbelagte rør har det vist seg at for rør tilsvarende dem fremstilt i henhold til et aspekt av den foreliggende oppfinnelsen har det ikke fremkommet feil og i særdeleshet ingen korrosjon etter et opphold på 7000 timer i et medium inneholdende urea og karbamat.

163559

6

PATENTKRAV

1. Anlegg for fremstilling av urea omfattende en eller flere reaktorer for omsetning av ammoniakk og CO₂, spaltingsinnretning(er) for spalting av ammoniumkarbamat med eventuell stripping av spaltingsproduktene, og kondensator(er) for kondensasjon av spaltingsproduktene, hvor spaltingsinnretningen(e) og/eller kondensatoren(e) utgjøres av stål egnet for ureafremstilling og omfatter en rørbunt, k a r a k t e r i s e r t v e d at rørene (4) i rørbunten består av rustfritt stål belagt innvendig med en rørformet zirkoniumfolie som ikke er sveiset til rørene.

2. Anlegg som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at forskjellen mellom indre diameter i rørene av rustfritt stål og ytre diameter av zirkoniumfolierørene er fra 0,2 til 0,5 mm.

3. Anlegg som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at stålet i de ytre rørene er av samme type som i de øvrige ståldeler (2,3) av anlegget.

4. Fremgangsmåte for fremstilling av rør (4) for anvendelse i anlegg angitt i krav 1 - 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at zirkoniumfolierør føres inn i rørene av rustfritt stål hvorved forskjellen mellom indre diameter av stålrørene og ytre diameter av zirkoniumrørene foretrukket er i området 0,2 - 0,5 mm, idet de ytre rørene av rustfritt stål og de indre zirkoniumfolierørene bringes til å nærme seg til hverandre ved å utvide de indre zirkoniumfolierørene inntil den nødvendige sammenhefting er oppnådd.

163559

