



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

UIBM

DOMANDA NUMERO	101994900385504
Data Deposito	11/08/1994
Data Pubblicazione	11/02/1996

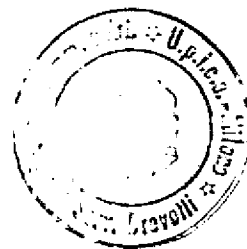
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	07	C		

Titolo

PROCEDIMENTO PER LA SINTESI DI UREA DA AMMONIACA E ANIDRIDE CARBONICA

SNAMPROGETTI S.p.A.

S. DONATO MILANESE (MI)



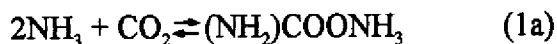
Descrizione

La presente invenzione riguarda un procedimento per la sintesi di urea a partire da ammoniaca ed anidride carbonica.

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



Questa avviene in due ben distinti stadi:



La prima è una reazione di equilibrio esotermica avente una velocità di reazione elevata già a temperatura ambiente ma un equilibrio favorevole, alle elevate temperature richieste dalla (1b), solo ad elevate pressioni; la seconda è endotermica, con una velocità significativa solo ad elevate temperature ($\geq 150^\circ\text{C}$) e un equilibrio che a 185°C porta ad una conversione di solo circa il 53% della CO_2 : questo valore può essere convenientemente elevato aumentando il rapporto NH_3/CO_2 ma viene abbassato sensibilmente in presenza di acqua.

I processi industriali classici conducono la sintesi in un reattore alimentato da NH_3 , da CO_2 e da soluzioni acquose di ammonio carbonato e/o carbammato di riciclo, a temperature comprese fra 170 e 200°C , a pressioni almeno di 140 atm e comunque tali da generare sostanzialmente una sola fase liquida nello stesso reattore, con un rapporto molare NH_3/CO_2 in carica fra $2,5$ e $4,5$: il prodotto scaricato dal reattore presenta conversioni del $50 - 65 \%$ della CO_2 alimentata. Oltre che dall'acqua formatasi e dall' NH_3 in eccesso utilizzata, l'effluente dal reattore presenta ancora notevoli quantità di CO_2 sotto forma di carbammato di ammonio non convertito.

La separazione dell'urea da questi prodotti viene condotta in più sezioni in cui, ad elevata

temperatura ed a pressioni decrescenti, sia viene decomposto il carbammato ad NH_3 e CO_2 (prodotti resi disponibili per il riciclo al reattore) sia viene eliminata l'acqua di reazione, ottenendo infine l'urea ad alta purezza per il successivo stadio di prilling. La sezione di separazione del carbammato presenta costi di investimento che incidono in modo pesante sul costo del prodotto finale; da questa sezione tutta la CO_2 e parte dell' NH_3 , a causa della loro contemporanea presenza, vengono rese disponibili per il riciclo come sali di ammonio (carbonato e/o bicarbonato e/o carbammato a seconda della temperatura) imponendo l'utilizzazione di acqua come mezzo solvente per la loro movimentazione: per quanto già indicato ciò comporta effetti decisamente negativi sull'operazione.

Per meglio chiarire quanto sopra esposto è utile evidenziare che la quantità di acqua riciclata al reattore per la suddetta movimentazione è quantitativamente nell'ordine di quella prodotta nel corso della reazione. Il tradizionale reattore si trova quindi ad essere particolarmente penalizzato perchè interessato, già dall'inizio, dall'elevata concentrazione di acqua proveniente dalle linee di riciclo e la massima concentrazione di acqua si ha proprio, con effetti negativi sull'equilibrio della reazione (1b), nella zona terminale del reattore dove viceversa sarebbe molto più utile avere una bassa concentrazione di acqua.

Per aumentare il più possibile la conversione della CO_2 nei tradizionali impianti, si forzano anche le condizioni di temperatura e pressione: anche così non si superano livelli di conversione del 60-65 %.

Noi abbiamo trovato un procedimento che permette di superare le difficoltà dei processi industriali tradizionali.

Il procedimento, oggetto della presente invenzione, per la sintesi di urea da ammoniaca e anidride carbonica è caratterizzato dal fatto di comprendere le seguenti operazioni:

- a) alimentare i reagenti in un reattore di sintesi mantenuto a temperatura e pressione tali da generare nello stesso un sistema bifasico costituito da una fase liquida ed una fase gassosa,

scaricando una corrente liquida contenente essenzialmente urea, ammoniaca, acqua e carbammato d'ammonio ed una corrente gassosa costituita essenzialmente da ammoniaca, anidride carbonica e acqua ;

- b) alimentare ad uno stripper, in controcorrente fra loro, sia la corrente liquida sia la corrente gassosa, generate nel reattore di sintesi, decomponendo mediante riscaldamento con vapore sostanzialmente tutto il carbammato d'ammonio contenuto nella detta corrente liquida ed ottenendo di fondo conseguentemente una corrente liquida contenente essenzialmente urea e acqua che viene inviata ad un successivo stadio finale di separazione per eliminarne l'acqua;
- c) alimentare la corrente gassosa contenente essenzialmente ammoniaca e anidride carbonica ottenuta dalla testa dello stripper ad un condensatore in cui, abbassando il livello termico ed asportando il relativo calore di reazione, viene ottenuta una miscela ad alto contenuto di carbammato, la quale, prima di essere riciclata al reattore di sintesi, viene eventualmente inviata ad un separatore di fasi per separare gli inerti presenti.

L'ammoniaca e l'anidride carbonica fresca possono essere alimentate al reattore dopo essere state, almeno in parte, utilizzate come fluido motore in uno o più eiettori, per permettere l'esercizio dello stripper e del condensatore a pressione più bassa del reattore, e/o utilizzate come fluido strippante nello stripper e/o inviate al condensatore.

Il reattore di sintesi opera a temperature preferibilmente comprese fra 160 e 220°C, più preferibilmente comprese fra 170 e 210°C, a pressioni preferibilmente comprese fra 50 e 250 ata, più preferibilmente fra 70 e 200 ata, e con rapporti molari ammoniaca/anidride carbonica preferibilmente compresi fra 2 e 6, più preferibilmente fra 2,5 e 4,5.

Il reattore è fornito di più piatti, di varia tipologia e adatti all'esercizio in presenza di sistemi bifasici reattivi.

Il calore sviluppato e più in generale il livello termico del reattore è controllato agendo sul livello termico delle correnti di anidride carbonica e/o ammoniaca alimentate al reattore e/o in

4

base alla ripartizione delle stesse correnti di alimentazione fra stripper, condensatore e reattore e/o sulla quantità di calore asportato nel condensatore.

La separazione dell'urea dall'ammoniaca e dall'anidride carbonica ancora presente nella corrente liquida di fondo stripper viene completata nella sezione di disidratazione finale dell'urea, sezione che è caratterizzata dall'esercizio preferibilmente sotto vuoto (fino a 0,1 ata).

La corrente di ammoniaca e anidride carbonica di recupero proveniente dalle operazioni di separazione condotte a valle della sezione reazione- strippaggio in questione viene riciclata preferibilmente a monte dello stripper (sulla linea che invia la fase liquida scaricata dal reattore allo stesso stripper).

Il separatore di fasi a valle del condensatore può essere provvisto di raffreddamento ad acqua per aumentare l'efficienza dello stesso..

La corrente gassosa ricca in inerti scaricata dalla testa dello stesso può essere anche inviata ad un ulteriore stadio di separazione per il recupero totale dell'ammoniaca e dell'anidride carbonica contenutevi: nel caso, anche questa corrente viene recuperata preferibilmente per riciclo sulla linea di alimentazione della fase liquida dal reattore allo stripper.

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 nel condensatore e/o nel reattore stesso di disidratare ad urea ; i piatti presenti nel reattore dovranno essere distribuiti ed in numero sufficiente a garantire sia il raggiungimento dell'equilibrio chimico che dell'equilibrio liquido-gas necessari a condurre la sintesi in condizioni di bifasicità volute per il sistema reattivo in questione.

La separazione necessaria nello stadio finale di separazione dell'acqua e di concentrazione dell'urea è decisamente meno impegnativa in termini di costo di esercizio e di investimento di quella tradizionale caratterizzata dalla contemporanea presenza di forti contenuti di anidride

carbonica (ovvero del carbammato non convertito) e non comporta la necessità di uso di acqua per movimentare il riciclo con conseguenti ulteriori notevoli benefici sullo svolgimento della reazione nel reattore.

L'invenzione sarà meglio descritta avvalendosi dello schema della figura allegata che rappresenta una realizzazione preferita ma non limitativa dell'invenzione stessa.

Al reattore di sintesi (R) vengono inviate sia l'anidride carbonica (1) tramite la linea (1r) sia l'ammoniaca (2) tramite la linea (2r), che possono essere interessate anche dall'utilizzo dell'eiettore (E) (linee (1e) e (2e)).

La miscela liquida ricca in urea uscente dal reattore (R) tramite la linea di fondo (3) viene inviata nello stripper (S) (dove con V_1 è indicato il vapore ad alta pressione fornito per il riscaldamento).

La corrente gassosa (4) contenente sostanzialmente ammoniaca e anidride carbonica scaricata dallo stesso stripper viene condensata in (C) (dove con V_2 è indicato il vapore a bassa pressione generato nella condensazione), inviata al separatore di fasi (SF), che può essere anche raffreddato, da cui la fase gassosa (5) contenente gli inerti viene scaricata o inviata ad un ulteriore stadio (non riportato) di recupero dell'ammoniaca e dell'anidride carbonica ivi contenute e la fase ricca in carbammato (6) viene riciclata per gravità o mediante l'eiettore (E).

La corrente gassosa (7) contenente sostanzialmente ammoniaca e anidride carbonica, scaricata dalla testa del reattore, viene inviata allo stripper (S) in controcorrente alla fase liquida (3) per essere utilizzata come fluido strippante e ridurre pressochè a zero il carbammato nella corrente liquida (8) scaricata dallo stripper (S) e inviata alla sezione finale di concentrazione dell'urea, preferibilmente sotto vuoto.

La/e corrente/i gassosa/e di ammoniaca (2) e/o di anidride carbonica (1) possono essere in alternativa anche inviate sia allo stripper (S) (linea (2s), linea (1s)) e/o al condensatore (C) (linea (2c), linea (1c)).

11

La/e miscela/e acqua-ammoniaca-anidride carbonica recuperata/e dal/i trattamento/i a valle del sistema reattore-stripper-condensatore viene/vengono recuperata/e tramite la linea (9) inserita sulla linea liquida (3) dal reattore allo stripper.

Vengono ora forniti esempi allo scopo di meglio illustrare l'invenzione, essendo tuttavia inteso che non deve essere ad essi o da essi limitata.

Esempio 1

Riferendoci allo schema della figura allegata, vengono inviati dalla linea (1s) e dalla linea (2s) allo stripper (S) rispettivamente 571 e 441 kg/h di anidride carbonica e di ammoniaca.

Lo stripper opera a 150 ata con una temperatura di fondo di circa 205°C (con fornitura di circa 77000 Kcal/h).

La corrente gassosa (4) scaricata dalla testa dello stripper (S) è inviata al condensatore (C), che opera alla stessa pressione delle apparecchiature e delle linee in gioco.

Condensando a circa 165°C (con produzione di vapore a bassa pressione per circa 280000 Kcal/h si ottiene in uscita dal separatore sottoraffreddato (SF) di testa una corrente (5) di inerti non considerata nel bilancio e di fondo una fase mista (6) costituita da:

CO_2 = 800 Kg/h (prevalentemente legata sotto forma di carbammato)

NH_3 = 1082 " (sia libera che legata come carbammato)

H_2O = 35 "

I componenti della fase mista (6) vengono poi per la maggior parte convertiti ad urea nel reattore (R) (operante a circa 203°C ed alla già citata pressione, meno le perdite di carico delle linee e delle apparecchiature stesse, ovvero in condizioni da generare una fase gassosa in uscita significativa in termini ponderali rispetto al totale della massa in gioco).

La fase liquida (3) scaricata dal fondo del reattore (mediante livello di troppo pieno che stabilisce l'hold-up liquido del reattore) è costituita da :

urea \cong 57 % (778 Kg(h))

12

$\text{CO}_2 \cong 5,5 \% \quad (74 \text{ "})$ (prevalentemente come carbammato)

$\text{NH}_3 \cong 21 \% \quad (286 \text{ "})$

$\text{H}_2\text{O} \cong 16,5 \% \quad (226 \text{ "})$

e viene inviata allo stripper (S) in controcorrente con la fase gassosa scaricata dalla testa dello stesso reattore costituita da

$\text{CO}_2 \cong 28 \% \quad (155 \text{ Kg/h})$

$\text{NH}_3 \cong 64,1 \% \quad (355 \text{ "})$

$\text{H}_2\text{O} \cong 7,9 \% \quad (44 \text{ "})$

Dal fondo dello stripper viene prodotta una corrente (8) pressochè esente da carbammato (ovvero anidride carbonica) costituita da

urea = 778 Kg/h

$\text{CO}_2 = 8 \text{ "}$

$\text{NH}_3 = 11 \text{ "}$

$\text{H}_2\text{O} = 255 \text{ "}$

che viene inviata al successivo stadio di disidratazione sotto vuoto per la separazione dell'acqua (ed il recupero dell'anidride carbonica e dell'ammoniaca ancora presenti) precedente il prilling finale dell'urea; la fase gassosa (4) è caratterizzata come la (6) già prima indicata.

La corrente di recupero dell'anidride carbonica e dell'ammoniaca (riciclo (9)) è costituita da:

$\text{CO}_2 = 8 \text{ Kg/h}$

$\text{NH}_3 = 11 \text{ "}$

$\text{H}_2\text{O} = 20 \text{ "}$

Esempio 2

Riferendoci allo schema della figura allegata, vengono inviate al reattore dalle linee (1r) e (2e) (interessando l'eiettore E) rispettivamente 580 e 452 Kg/h di anidride carbonica ed ammoniaca (oltre a 13 Kg/ di inerti).

13

Lo stripper (S) opera a circa 149 ata e con una temperatura di fondo di circa 205°C (con fornitura con vapore ad alta pressione di circa 83000 Kcal/h); la corrente gassosa (4) scaricata dalla testa dello stripper (S) è inviata al condensatore (C) che opera alla suddetta pressione (meno le perdite di carico delle apparecchiature e delle linee in gioco) e a circa 145°C (con produzione di vapore a bassa pressione equivalente a circa 278000 Kcal/h). In uscita dal separatore (SF) raffreddato a 100°C si ottiene una corrente di inerti (5) costituita da:

$$\text{NH}_3 = 6 \text{ kg/h}$$

$$\text{inerti (N}_2\text{+O}_2) = 13 \text{ "}$$

che viene inviata ad uno stadio successivo di recupero (non considerato nel bilancio in gioco).

La corrente di fondo (6) del separatore è costituita da:

$$\text{CO}_2 = 220 \text{ Kg/h}$$

$$\text{NH}_3 = 630 \text{ "}$$

$$\text{H}_2\text{O} = 32 \text{ "}$$

$$\text{inerti} = 0,3 \text{ "}$$

ed è inviata via l'eiettore (E) al reattore (R) per essere convertita ad urea .

Il reattore a tale scopo opera a 203°C ed a pressione uguale a 150 ata.

La fase liquida (3) scaricata dal fondo del reattore è costituita da:

$$\text{urea} = 774 \text{ Kg/h}$$

$$\text{CO}_2 = 71 \text{ " (prevalentemente come carbammato)}$$

$$\text{NH}_3 = 293 \text{ " (sia come tale che come carbammato)}$$

$$\text{H}_2\text{O} = 224 \text{ "}$$

viene inviata allo stripper (S) in controcorrente con la fase gassosa scaricata dallo stesso reattore costituita da:

$$\text{CO}_2 = 149 \text{ Kg/h}$$

$$\text{NH}_3 = 343 \text{ "}$$

H_2O = 42 "

inerti = 13 "

Dal fondo stripper viene scaricata una corrente (8) pressochè esente da carbammato costituita da:

urea = 779 Kg/h

CO_2 = 5 "

NH_3 = 6 "

H_2O = 244 "

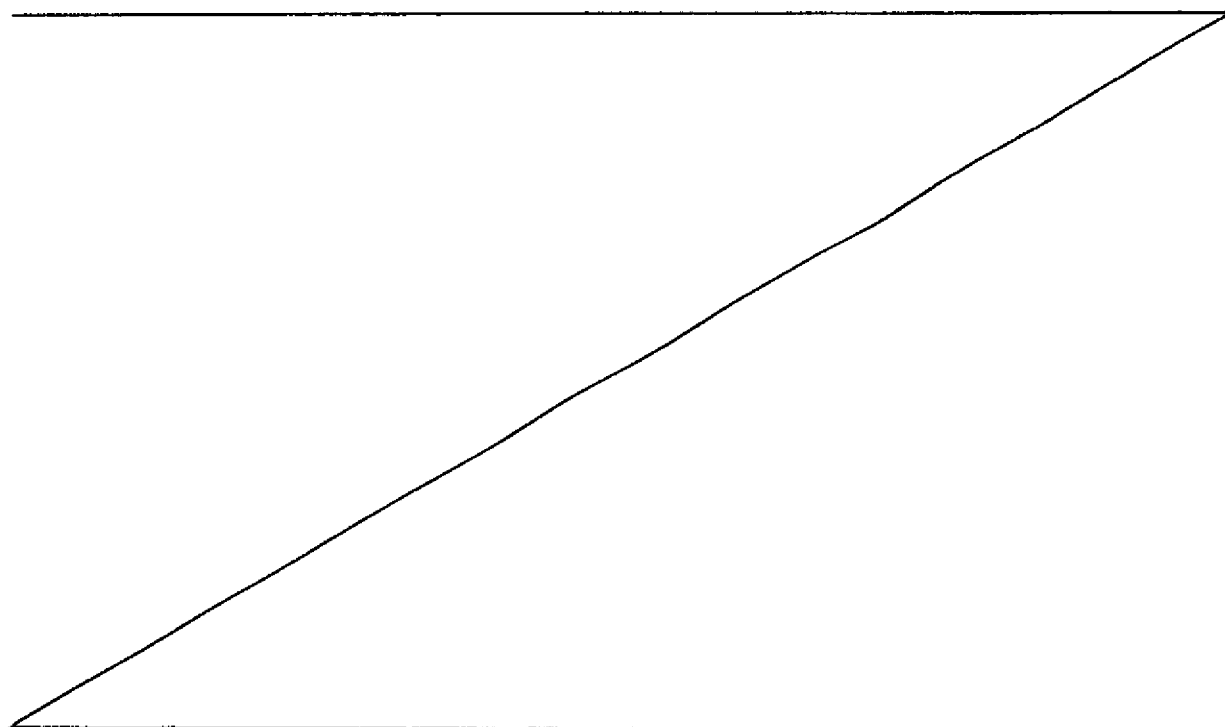
che viene inviata al successivo stadio di disidratazione sotto vuoto per la separazione dell'acqua ed il recupero dell'anidride carbonica e dell'ammoniaca.

La corrente di riciclo (9) è costituita da:

CO_2 = 5 Kg/h

NH_3 = 6 "

H_2O = 10 "

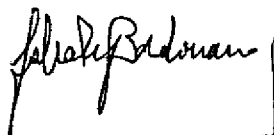


RIVENDICAZIONI

- 1) Procedimento per la sintesi di urea da ammoniaca e anidride carbonica caratterizzato dal fatto di comprendere le seguenti operazioni:
 - a) alimentare i reagenti in un reattore di sintesi mantenuto a temperatura e pressione tali da generare nello stesso un sistema bifasico costituito da una fase liquida ed una fase gassosa, scaricando una corrente liquida contenente essenzialmente urea, ammoniaca, acqua e carbammato d'ammonio ed una corrente gassosa costituita essenzialmente da ammoniaca , anidride carbonica e acqua ;
 - b) alimentare ad uno stripper, in controcorrente fra loro, sia la corrente liquida sia la corrente gassosa , generate nel reattore di sintesi, decomponendo mediante riscaldamento con vapore sostanzialmente tutto il carbammato d'ammonio contenuto nella detta corrente liquida ed ottenendo di fondo conseguentemente una corrente liquida contenente essenzialmente urea e acqua che viene inviata ad un successivo stadio finale di separazione per eliminarne l'acqua;
 - c) alimentare la corrente gassosa contenente essenzialmente ammoniaca e anidride carbonica ottenuta dalla testa dello stripper ad un condensatore in cui, abbassando il livello termico ed asportando il relativo calore di reazione, viene ottenuta una miscela ad alto contenuto di carbammato, la quale, prima di essere riciclata al reattore di sintesi, viene eventualmente inviata ad un separatore di fasi per separare gli inerti presenti..
- 2) Procedimento come da rivendicazione 1 dove l'ammoniaca viene alimentata almeno in parte al reattore di sintesi mediante un eiettore.
- 3) Procedimento come da rivendicazione 1 dove l'ammoniaca viene alimentata almeno in parte direttamente allo stripper.
- 4) Procedimento come da rivendicazione 1 dove l'ammoniaca viene alimentata almeno in parte al condensatore di cui al punto (c).

- 5) Procedimento come da rivendicazione 1 dove l'anidride carbonica viene alimentata almeno in parte al reattore di sintesi mediante un eiettore.
- 6) Procedimento come da rivendicazione 1 dove l'anidride carbonica viene alimentata almeno in parte allo stripper.
- 7) Procedimento come da rivendicazione 1 dove l'anidride carbonica viene alimentata almeno in parte al condensatore di cui al punto (c).
- 8) Procedimento come da rivendicazione 2 o 5 dove la miscela contenente carbammato ottenuta nel condensatore di cui al punto (c) viene riciclata al reattore di sintesi mediante un eiettore.
- 9) Procedimento come da rivendicazione 1 dove i componenti separati dalla corrente contenente urea nello stadio di separazione a valle dello stripper vengono uniti alla corrente liquida uscente dal fondo del reattore ed inviati allo stripper.
- 10) Procedimento come da rivendicazione 1 dove il separatore di fasi è provvisto di raffreddamento.
- 11) Procedimento come da una o più delle rivendicazioni da 1 a 10 dove il reattore opera a temperature comprese fra 160 e 220°C, pressioni comprese fra 50 e 250 atm e con rapporti molari ammoniacca/anidride carbonica compresi fra 2 e 6.
- 12) Procedimento come da rivendicazione 11 dove il reattore opera a temperature comprese fra 170 e 210°C, pressioni comprese fra 70 e 200 atm e con rapporti molari ammoniacca/anidride carbonica compresi fra 2,5 e 4,5.

Il Mandatario Ing. Salvatore BORDONARO

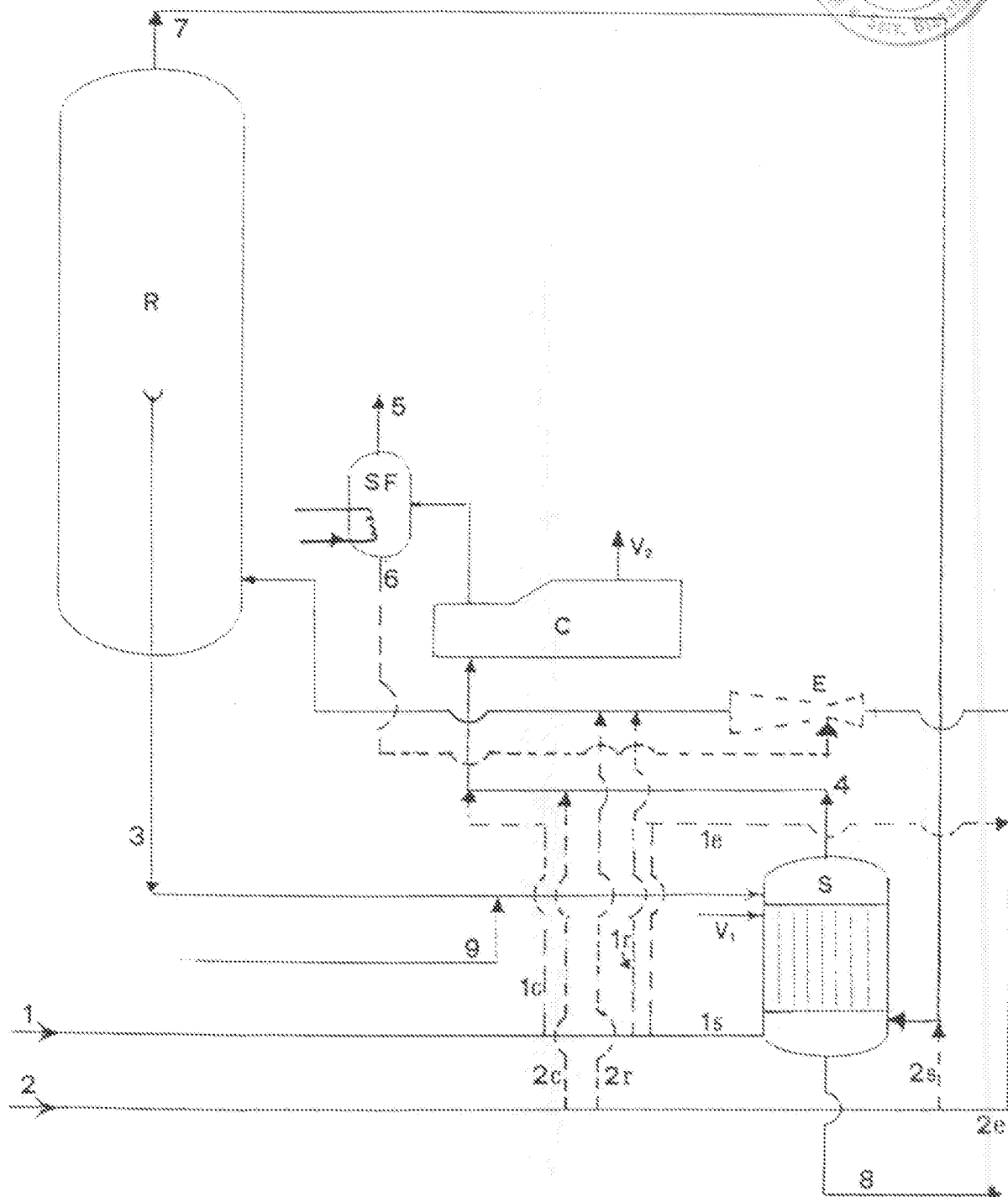
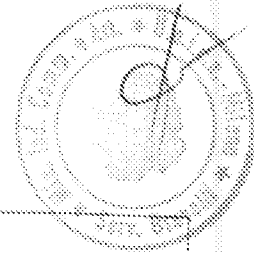


11 AGO. 1994

SB

MI 94A 001738

FIG. 1



John R. ...