

**Ausschliessungspatent**

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

201 780Int.Cl.³

3(51) C 07 C126/02

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP C 07 C / 232 813 7	(22)	26.08.81	(44)	10.08.83
(31)	24357 A/80	(32)	29.08.80	(33)	IT

(71) siehe (73)
 (72) LAGANA, VINCENZO;CAVALLANTI, VIRGINIO;IT;
 (73) SNAMPROGETTI SPA, MAILAND, IT
 (74) INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN 1020 BERLIN WALLSTR. 23/24

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HARNSTOFF

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Harnstoff aus Ammoniak und Kohlendioxid. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines wirtschaftlichen Verfahrens, mit dem hohe Ausbeuten an Harnstoff guter Qualität erhalten werden. Harnstoff wird hergestellt aus Ammoniak und Kohlendioxid in einem Molverhältnis von 5:1 bis 8:1 und Zersetzen des Ammoniumcarbamats in der Harnstofflösung in zwei Stufen, wobei die erste mit Ammoniak selbstabstreifend ist und der zweiten von außen Kohlendioxid als Abstreifmittel zugeführt wird, und zwar erfindungsgemäß derart, daß die Harnstoffsynthese und die Ammoniumcarbamatzersetzung in der ersten Stufe bei im wesentlichen dem gleichen Druck zwischen 180 und 215 bar und die Zersetzung in der zweiten Stufe bei einem um 30 bis 50 bar geringeren Druck als in der ersten Stufe durchgeführt wird.

232813 7 -1-

25.1.1982

AP C 07 c/232 813/7

59 603/11/37

Verfahren zur Herstellung von HarnstoffAnwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Harnstoff aus Ammoniak und Kohlendioxid.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Herstellung von Harnstoff aus Ammoniak und Kohlendioxid ist bekannt. Bei dem bekannten Verfahren ist es ein allgemeines Problem, das in der Harnstofflösung, die aus dem Synthesereaktor abgezogen wird, enthaltende Ammoniumcarbamat rückzugewinnen. Zur Lösung dieses Problems wurden verschiedene Methoden unterschiedlichster Art vorgeschlagen. Unter anderem ist es bekannt, die thermische Zersetzung zusammen mit einem Abstreifen der Zersetzungsprodukte mit von außen zugeführten Gasen, insb. Ammoniak oder Kohlendioxid, vorzunehmen. Auch sind Verfahren zur thermischen Zersetzung des Ammoniumcarbamats bei gleichzeitig selbstabstreifendem Effekt der Zersetzungsprodukte bekannt. d. h. mit Ammoniak oder möglicherweise auch Kohlendioxid, wie sie sich beim Erwärmen des aus dem Synthesereaktor abgezogenen Produkts entwickeln. Die thermische Zersetzung mit gleichzeitigem Selbstabstreifen mit Hilfe von überschüssigem Ammoniak, der in der den Synthesereaktor verlassenden Harnstofflösung gelöst ist, ist beispielsweise aus der GB-PS 11 84 004 bekannt. Für das Selbstabstreifen benötigt man vertikale Rohrbündel-Wärmeaustauscher, durch die die den Synthesereaktor verlassende Harnstofflösung entlang der Innenwand der Rohre des Rohrbündels als dünner Film abläuft, während die für die Zersetzung benötigte Wärmeenergie von außerhalb der Rohre geliefert wird, nämlich durch ein Heizmedium (GB-PS 15 52 682). Die Zersetzung mit Selbstabstreifen

-4.FEB 1982*988121

oder auch die Zersetzung mit Abstreifen - jedes für sich - sind nicht in der Lage, die Harnstofflösung von dem Gesamtcarbamatgehalt zu befreien. Dies gilt auch, wenn diese Maßnahmen unter Druck durchgeführt werden, der gleich oder
5 wenig verschieden vom Synthesedruck ist.

3
10 Aus diesem Grund werden im allgemeinen weitere Maßnahmen für die die Selbstabstreifungsstufe verlassende Harnstofflösung benötigt (GB-PS 11 84 004), um restliches Carbamat aus der Harnstofflösung zu entfernen. Diese zusätzliche Behandlung kann mit Hilfe eines Abstreifmittels erfolgen (IT-PS 875 128 = GB-PS 12 72 873). Nach diesen bekannten Verfahren wird die zweite Abstreifstufe bei dem Druck der Selbstabstreifstufe durchgeführt und zwar mit einem Ab-
15 streifmittel in Form eines Gemischs von N_2 und H_2 , wie es für die Ammoniaksynthese angewandt wird.

3
20 Wie erwähnt, ist es bekannt, CO_2 zum Abstreifen einer Harnstoff-Lösung zu verwenden, (GB-PS 952 764). Die Verwertung von CO_2 als Abstreifmittel in der zweiten Stufe ist aus der DE-OS 28 19 218 bekannt. Dort wird für die Zersetzung des Carbamats in der ersten Stufe in Gegenwart von Ammoniak und in der zweiten Stufe in Gegenwart von Kohlendioxid gearbeitet, wobei die zweite Stufe
25 auch als Abstreifstufe anzusehen ist und zwar hinsichtlich des in der Harnstofflösung gelösten Ammoniaks. Beide Stufen werden unter Synthesedruck bei der Harnstoffherstellung durchgeführt.

30 Möglicherweise kann die Verfahrensmaßnahme nach DE-OS 28 19 218 auch bei sehr hohen Drucken durchgeführt werden, da die zweistufige Zersetzung mit zwei Ab-

streifmitteln zu einer wirksamen Entfernung von sowohl Carbamat als auch gelöstem Ammoniak trotz der hohen Drücke führen dürfte. Es wurde jedoch festgestellt, daß unter hohen Drucken in der Zersetzungsstufe mit Kohlendioxid es zu schwerer Korrosion kommt, welche sowohl auf den hohen Temperaturen, die für die Zersetzung von restlichem Carbamat benötigt werden, als auch auf dem Kohlendioxid selbst beruhen. Bekanntlich ist Kohlendioxid unter den üblichen Temperatur- und Druckbedingungen extrem korrosiv.

Sollte tatsächlich das Verfahren nach der deutschen Offenlegungsschrift eine vollständige Entfernung sowohl von Ammoniumcarbamat als auch von Ammoniak gestatten, ist dieses für die Praxis doch nicht zweckmäßig, da die zweite Stufe verlassende Harnstofflösung noch immer größere Mengen von Ammoniak und Kohlendioxid - sei es frei oder gebunden - enthält und zwar in einer Größenordnung von 20 bis 28 %. Aufgrund dieses Restgehalts an Carbamat und Ammoniak muß die Zersetzung des Carbamats in zumindest zwei zusätzlichen Stufen durchgeführt werden, wovon die eine bei einem Druck von 10 bis 25 bar und die andere von etwa 5 bis 1 bar stattfindet, da die Temperatur des Kühlwassers die Kondensation von Ammoniak und Kohlendioxid nicht bewirken würde, sodaß letzteres rückgeführt werden müßte, durch Abpumpen in flüssiger Form.

Aus der US-PS 36 07 938 ist es bekannt, die Zersetzung von Ammoniumcarbamat in zwei Stufen durchzuführen, wobei in der ersten Stufe Ammoniak eines der Abstreifmittel ist und bei Synthesedruck gearbeitet wird, während in der zweiten Stufe Kohlendioxid als Abstreifmittel genannt wird und bei einem Druck unterhalb des Synthesedrucks gearbeitet werden kann. Das Korrosionsproblem wird nach der US-PS 36 07 938 dadurch gelöst, daß man als Abstreifmittel im zweiten Zersetzer zusammen mit CO_2 einen Teil des Zersetzungsprodukte,

25.1.1982

AP C 07 c/232 813/7

59 603/11/37

die aus dem Abstreiferkopf rückgeführt werden, verwendet, um damit Kohlendioxid mit einer großen Ammoniakmenge zu verdünnen. Außerdem wird sowohl der Synthese- als auch der Zersetzungsdruck nieder gehalten, und zwar in der Größenordnung von 135 bar, wie aus dem Beispiel obiger US-PS hervorgeht.

Die Tatsache, daß man zum Arbeiten bei vergleichsweise geringen Drucken gezwungen ist, führt zu einer geringeren Harnstoffausbeute, sodaß ein derartiges Verfahren wirtschaftlich uninteressant ist.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten und wirtschaftlichen Verfahrens zur Herstellung von Harnstoff, mit dem hohe Ausbeuten an Harnstoff in guter Qualität erzielt werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue technologische Bedingungen anzuwenden, bei denen die Zersetzung von Ammoniumcarbamat in der zweiten Abstreiferstufe mit Kohlendioxid möglich ist unter Vermeidung der damit verbundenen Korrosionsprobleme und der Notwendigkeit, den Restanteil an Carbamat in einer Niederdruckstufe zu zersetzen, während gleichzeitig die Harnstoff-Synthese unter hohen Drucken, die bekanntlich zu einer hohen Ausbeute führen, durchführbar wird.

Nach der Erfindung wird bei einem Druck von 180 bis 250 bar gearbeitet ausgehend von Ammoniak und Kohlendioxid in einem Molverhältnis von 5 : 1 bis 8 : 1 in der Syntheszone.

232813 7 - 4a -

25.1.1982

AP C 07 c/232 813/7

59 603/11/37

Die aus der Syntheszone erhaltene Lösung wird in eine erste Ammoniumcarbamat-Zersetzungszone geleitet, in welcher der in der Harnstofflösung enthaltene überschüssige Ammoniak im Gegenstrom als selbstabstreifend für die Carbamat-Zersetzungsprodukte wirkt. Die erste Zersetzungszone arbeitet somit bei oder im wesentlichen bei Synthesedruck. Die Trennung in dieser ersten Zersetzungszone der Harnstofflösung mit einem Carbamatgehalt von 5 bis 25 % von einer Gasphase aus den Ammoniumcarbamat-Zersetzungsprodukten und einer Ammoniakmenge im Überschuß zu der für Ammoniumcarbamat stöchiometrisch benötigten Menge macht zwischen 50 und 90 % der gesamten Gasströmung aus. Die Harnstofflösung aus

der ersten Zersetzungszone gelangt dann in die zweite Zersetzungszone, die bei einem Druck arbeitet, der 30 bis 50 bar unter dem der ersten Zone liegt. In der zweiten Zersetzungszone wird mit Kohlendioxid abgestreift.

5

Die Temperaturen in der ersten Zersetzungszone sind auf obige Bedingungen eingestellt, also auf die Restmenge Carbamat in der Harnstofflösung und Ammoniaküberschuß in der Gasphase. Letzterer wird direkt ohne Kondensation in die Harnstoff-Synthesezone rückgeführt. Die Temperatur
10 in der ersten Zersetzungszone wird zwischen 180 und 215°C gehalten, während die Temperatur in der zweiten Zersetzungszone zwischen 160 und 210°C liegen soll. Die Zersetzungsprodukte und der aus der Harnstofflösung in der zweiten
15 Zersetzungszone abgetrennte Ammoniak werden unter einem Druck kondensiert, der im wesentlichen gleich ist dem in der zweiten Zersetzungszone, worauf hin das Kondensat wieder in die Synthesezone rückgeführt wird.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand des beiliegenden Fließschemas weiter erläutert. Über eine Leitung 1 ankommender flüssiger Ammoniak wird mit Hilfe einer Pumpe 2 und nach Abkühlen in Kühlern 3 und 4 über eine Leitung 5 in einen Synthesereaktor 6 eingespeist. Diesem wird
25 über eine Leitung 7 die Zersetzungsprodukte und überschüssiger Ammoniak aus einem ersten Zersetzer 8 zugeleitet, in welchen über eine Leitung 9 zur Passivierung des primären Zersetzers 8 und des Reaktors 6 Luft eingeführt wird. In den Reaktor 6 werden auch über eine Leitung 10 die aus der
30 zweiten Zersetzungsstufe kommenden Kondensate geführt.

Die Harnstofflösung enthaltend nicht umgesetztes Ammoniumcarbamat und überschüssigen Ammoniak wird über eine Leitung 11 in den ersten Zersetzer 8 geführt und aus diesem über

35

232813 7- 6 -

25.1.1982

AP C 07 c/232 813/7

59 603/11/37

eine Leitung 12 eine Harnstofflösung ausgetragen, welche Carbamat und überschüssigen Ammoniak enthält, welches in dem Zersetzer 8 noch nicht zersetzt bzw. entfernt worden ist. Die aus dem ersten Zersetzer 8 ausgetragene Harnstofflösung wird in einem Ventil 13 um 30 bis 50 bar entspannt und dann einem zweiten Zersetzer 14 zugeführt, worin sie mit über eine Leitung 15 vom Kompressor 16 ankommendem Kohlendioxid abgestreift wird.

Der zweite Zersetzer 14 erhält über eine Leitung 17 mit Entspannungsventil 18 das gasförmige Kopfprodukt des Reaktors 6, welches Ammoniak, Kohlendioxid, Sauerstoff, Stickstoff und andere Inertgase, die gegebenenfalls in den Speiseströmen enthalten sein können, enthält.

Die in dem zweiten Zersetzer 14 abgestreiften Gase sowie das als Abstreifmittel angewandte Kohlendioxid und die inerten Gase werden vom Kopf über eine Leitung 19 ausgetragen und in einem Kondensator 20 kondensiert. In einem Abscheider 22 erfolgt die Trennung in einer flüssigen Phase, die über die Leitung 10 wieder in den Reaktor 6 geführt wird und eine Gasphase, welche über eine Leitung 21 in eine Destillationsanlage 24 gelangt. Die Harnstofflösung 23 verläßt den Zersetzer 14 am Boden, wird auf 5 bis 1 bar entspannt und in die Destillationsanlage 24 eingebracht, aus welcher man eine Harnstofflösung erhält, die über einer Lösung 32 einer Vakuumanlage 25 zugeführt und darin konzentriert wird. Aus der Vakuumanlage 25 wird dann die Harnstoffschmelze über eine Leitung 26 ausgetragen und wie üblich granuliert. Die Kondensate aus der Vakuumanlage 25 gelangen über eine Leitung 27 in ein Absetzgefäß 35, aus welchem man Abwasser über eine Leitung 33 und Ammoniak erhält, welches über eine Leitung 34 in einen Kondensator 28 geführt wird. Die ammo-

232813 7 - 7 -

25.1.1982

AP C 07 c/232 813/7

59 603/11/37

niakhaltige Gasphase aus dem Kopf der Destillationsanlage 24 wird in dem Kondensator 28 kondensiert und die Kondensate über eine Leitung 29 in ein Vorratsgefäß 30 geleitet, von wo sie mit Hilfe einer Pumpe 31 wieder in den Kondensator 20 rückgeführt werden können.

Im Hinblick auf die Energiebilanz ist es interessant, daß das erfindungsgemäße Verfahren Vorteile u. a. gegenüber dem Verfahren nach der DE-OS 28 19 218 bietet dahingehend, daß die Vermeidung der Stufe bei einem Druck von 10 bis 25 bar weitgehend den Aufwand für die Wiederverdichtung des Carbamats aus der zweiten Stufe auf Synthesedruck erspart.

Ausführungsbeispiel

An folgendem Beispiel soll das erfindungsgemäße Verfahren weiter erläutert werden.

Beispiel

In einer Anlage entsprechend dem Fließschema war eine Produktion von 1500 dato angestrebt. Die in den einzelnen Leitungen sich bewegend Ströme sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

232813 7

- 8 -

Leitung	1	5	15	11	12	23
	NH ₃ fl.	NH ₃ fl.	CO ₂ Gas	flüssig	flüssig	flüssig
T (°C)	15	120	160	190	200	180
P (bar)	10	200	150	200	200	150
NH ₃ (kg/h)	35417	35417	-	85877	43603	7543
CO ₂ (kg/h)	-	-	45831	16954	10174	9699
Harnstoff (kg/h)	-	-	-	62499	62499	62499
H ₂ O (kg/h)	-	-	-	34153	29070	28016
Summe	35417	35417	45831	199483	145346	107757
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)

Leitung	32	26	29	20	34
	flüssig	Harnstoff-Schmelze	flüssig	flüssig	flüssig
T (°C)	140	140	70	170	40
P (bar)	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
Harnstoff (kg/h)	62499	62499	-	-	-
H ₂ O (kg/h)	21639	25	9266	10320	2889
Summe	86563	62499	26508	109929	5314
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)

N/C = 5
H/C = 0,6
 $\eta = 0,73$

232813 7 - 9 -

25.1.1982

AP C 07 c/232 813/7

59 603/11/37

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Harnstoff aus Ammoniak und Kohlendioxid in einem Molverhältnis von 5 : 1 bis 8 : 1 und Zersetzen des Ammoniumcarbamats in der Harnstofflösung in zwei Stufen, wobei die erste mit Ammoniak selbst abstreifend ist und der zweiten von außen Kohlendioxid als Abstreifmittel zugeführt wird, gekennzeichnet dadurch, daß die Harnstoffsynthese und die Ammoniumcarbammat-Zersetzung in der ersten Stufe bei im wesentlichen dem gleichen Druck zwischen 180 und 215 bar und die Zersetzung in der zweiten Stufe bei einem um 30 bis 50 bar geringeren Druck als in der ersten Stufe durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man aus der ersten Zersetzungsstufe eine Harnstofflösung enthaltend 5 bis 25 % Carbamat abzieht.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man aus der ersten Zersetzungsstufe eine Gasphase abzieht, die im Hinblick auf die Ammoniumcarbammatbildung überschüssigen Ammoniak enthält und dieser Überschuß-Ammoniak 50 bis 90 % der gesamten Gasströmung ausmacht.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß man aus der ersten Zersetzungsstufe die Gasphase direkt in die Harnstoffsynthese ohne vorheriger Kondensation rückleitet.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß man in der ersten Zersetzungsstufe eine Temperatur von 180 bis 215 °C einhält.

232813 7 - 10 -

25.1.1982

AP C 07 c/232 813/7

59 603/11/37

6. Verfahren nach Punkt 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß man in der zweiten Zersetzungsstufe eine Temperatur von 160 bis 210 °C einhält.

Hierzu 1 Bl. Zeichnungen

232813 7

- 11 -

