



**NORGE**

**[NO]**

**STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN**

**[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 150512**

**[C] (45) PATENT MEDDELT  
31. OKT. 1984**

(51) Int. Cl.<sup>3</sup> C 07 C 126/02

(21) Patentsøknad nr. 781486

(22) Inngitt 27.04.78

(24) Løpedag 27.04.78

(41) Alment tilgjengelig fra 07.11.78

(44) Søknaden utlagt, utlegningskrift utgitt 23.07.84

(30) Prioritet begjært 05.05.77, 18.05.77, Italia, nr 23213 A/77,  
23214 A/77, 23710 A/77, 23711 A/77.

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte ved fremstilling av urea.

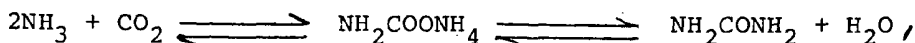
(71)(73) Søker/Patenthaver **MONTEDISON S.P.A.,**  
31, Foro Buonaparte,  
Milano,  
Italia.

(72) Oppfinner **GIORGIO PAGANI,**  
Milano,  
Italia.

(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Svensk (SE) patent nr 401825, 419215,  
USA (US) patent nr 3049563, 4001320, 4036878.

Oppfinnelsen angår en forbedret fremgangsmåte som omfatter en isobarisk dobbeltresirkulering, ved syntetisk fremstilling av urea fra ammoniakk og carbondioxyd og med mellomdannelse av ammoniumcarbamat, i overensstemmelse med ligningen:



idet den første reaksjon er eksoterm mens den annen er svakt endoterm. Som kjent forløper omvandlingen av carbamat til urea ikke kvantitativt, og carbamatresten spaltes som regel til utgangsforbindelsene  $\text{NH}_3$  og  $\text{CO}_2$  som resirkuleres til syntesen, i overensstemmelse med forskjellige metoder som er karakteristiske for den anvendte prosessstype.

Ifølge US patentskrift nr. 3356723 anvendes et lite overskudd av  $\text{NH}_3$  (molforhold  $\text{NH}_3:\text{CO}_2$  i reaktorene av 2,5:1-3:1). Spaltningen av carbamatet og fortrenningen av overskuddet av  $\text{NH}_3$  fra det flytende produkt til den gassformige fase utføres ved å behandle produktet ved syntesetrykket og i en tyntskiktsvarmeveksler ("falling film stripper" ifølge engelsk terminologi) ved hjelp av en tilførsel av varme og ved hjelp av en  $\text{CO}_2$ -strøm som avdrivningsmiddel. Ifølge patentskriftet skal den gassformige fase dessuten resirkuleres øyeblikkelig til syntesen. Det samme trykk under syntesen og i avdrivningssonen har ført til forslaget om å definere prosessen som en "isobar total recycle process", dvs. "en isobarisk samlet resirkuleringsprosess". Selv om denne representerer et fremskritt sammenlignet med teknikkens stand, er den beheftet med en del ulemper. Mengden av avdrivningsgass er i virkeligheten begrenset til det støkiometriske  $\text{CO}_2$ -behov, og den materialmengde som kan fortrennes fra væskefasen til gassfasen er derfor begrenset med mindre en kraftig oppvarming utføres som imidlertid i virkeligheten medfører et for høyt forbruk av høytrykksdamp. Overskuddet av  $\text{NH}_2$  i syntesesonen må holdes

under et visst nivå og kan ikke utøve fullstendig den kjente gunstige innvirkning på synteseforløpet. Utbyttene er ikke meget høye (55-60%), og de mengder av restcarbamat i oppløsningen som forlater reaktoren, når derfor forholdsvis høye nivåer. I tillegg til den beskrevne fremgangsmåte foreligger andre prosesser som er basert på avdrivning av  $\text{NH}_3$ , se f.eks. US patent-

150512

2

skrift nr. 3049563 og italiensk patentskrift nr. 684929. Disse prosesser kan utføres med høyere molforhold  $\text{NH}_3:\text{CO}_2$  (3,5:1-3,8:1), og dette muliggjør erholdelse av høyere omvandlingsutbytter (62-64%).

Fordelen ved et øket utbytte motvirkes imidlertid av den større mengde  $\text{NH}_3$  som er tilstede i ureaoppløsningen som forlater avdrivningsapparatet (22-25 vekt%  $\text{NH}_3$  og 5-6 vekt%  $\text{CO}_2$ ), og dette krever i virkeligheten en for stor utvinningsseksjon for  $\text{NH}_3$  ved lave trykk, som regel 18-20 atm. Selv om disse avdrivningsprosesser byr på betydelige fordeler, er de på grunn av spaltningen av en stor del av restcarbamaten ved syntesetrykket ikke frie for ulemper som er bundet til valget av avdrivningsmidlet og til det forholdsvis lave omvandlingsutbytte i reaktoren.

Det tas derfor ved oppfinnelsen sikte på minske de ovennevnte ulemper.

Oppfinnelsen angår således en isobarisk, dobbeltresirkuleringsprosess for syntetisering av urea med forbigående dannelse av ammoniumcarbamate, hvor ammoniakk og carbondioxyd omsettes ved høye forhold  $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ , synteseproduktet varmebehandles i det vesentlige ved det samme trykk som syntesetrykket og i nærvær av avdrivningsgass, og hvor to adskilte isobariske resirkuleringer av restmaterialene og av overskuddsmaterialene frigjort fra synteseproduktet utføres, og prosessen er særpreget ved at

- a) behandlingen av synteseproduktet utføres i to på hverandre følgende trinn som er isobariske i forhold til syntesen som utføres ved en syntesetemperatur av 170-205°C, fortrinnsvis 180-200°C, og ved et trykk av 100-250 kg/cm<sup>2</sup>, fortrinnsvis 180-225 kg/cm<sup>2</sup>, og med forvarmet ammoniakktilførsel, idet det under syntesen opprettholdes et forhold  $\text{NH}_3:\text{CO}_2$  av 2,5:1-10:1, fortrinnsvis 4:1-7:1, hvor produktet oppvarmes i det første av disse trinn slik at i det vesentlige hele carbamatresten spaltes og spaltningsproduktene fortrenses sammen med en del av  $\text{NH}_3$ -overskuddet, mens den øvrige del av  $\text{NH}_3$ -overskuddet fortrenses i det annet trinn ved tilførsel av suppleringsvarme og ved i dette å injisere en  $\text{CO}_2$ -strøm som utgjør mellom 10 og 100% av behovet ved syntesen, og ved at

- b) den i det første trinn avdrevne gassfase straks resirkuleres til syntesen og den i det annet trinn avdrevne gassfase kondenseres og utsettes for en restgasspyling før denne også resirkuleres, i flytende tilstand, til syntesen.

Syntesetemperaturen er 170-250°C, fortrinnsvis 180-200°C. Jo høyere temperaturen er, desto lettere vil den påfølgende avdrivning av gassene ved hjelp av CO<sub>2</sub>-strømmen være og desto mindre varme vil være nødvendig for avdrivningen. Syntesetrykket er 100-250 kg/cm<sup>2</sup>, fortrinnsvis 180-225 kg/cm<sup>2</sup>, idet de høyere trykk foretrekkes ved anvendelse av de høyere temperaturer. Ifølge den foreliggende fremgangsmåte forvarmes den tilførte ammoniakk, og CO<sub>2</sub>-strømmen som tilføres til det annet behandlingstrinn, utgjør 10-100% av behovet ved syntesen. Området bør fortrinnsvis være 50-90%, idet den gjenværende del tilføres direkte til syntesen eller til den første avdrivning.

Ifølge en foretrukken utførelsesform av den foreliggende fremgangsmåte utføres syntesen av urea i to forskjellige, på hverandre følgende og over hverandre anordnede reaksjonssoner, hvorav de to isobariske resirkuleringer foretas til den første av disse reaksjonssoner som er anordnet over den annen reaksjonsone, hvorved dehydratiseringen til urea av den hovedsakelige del av carbamat finner sted, mens dehydratiseringen avsluttes i det vesentlige inntil likevektsnivået nås, i den annen sone hvori anvendes forhold NH<sub>3</sub>:CO<sub>2</sub> av 5:1-8:1 som samtidig er like eller høyere enn forholdene NH<sub>3</sub>:CO<sub>2</sub> av 4:1-7:1 anvendt i den forutgående sone. Dessuten kan spaltningen av carbamatet i det første trinn av den isobariske behandling forbedres under visse arbeidsbetingelser ved å injisere en viss mengde avdrivningsammoniakk. Ifølge denne foretrukne utførelsesform bør oppholdstiden for synteseblandingen i den annen og nederste sone være 3-15, fortrinnsvis 5-8, minutter.

Ved den foreliggende fremgangsmåte er det mulig å erholde

en ureaoppløsning som er nesten fri for restmengder av  $\text{NH}_3$  og  $\text{CO}_2$ . Dette har hittil vært mulig bare ved å ta med på kjøpet et meget stort varmeforbruk når forholdet  $\text{NH}_3:\text{CO}_2$  i reaksjonsområdet er for lavt, på grunn av lave utbytter og høye mengder carbamat som skal spaltes. Selv dersom varme var blitt delvis gjenvunnet i en kondensator, ville varmegjenvinningen ha funnet sted ved en lavere temperatur og derved omfattet en entropiøkning.

Når høye forhold  $\text{NH}_3:\text{CO}_2$  ble anvendt, var utbyttene bedre, men restmengden av  $\text{NH}_3$  i ureaoppløsningen var for stor, og dette førte til en uønsket økning både i antallet og volumet av apparatene nedstrøms i forhold til den isobariske syklus.

Det er den foreliggende oppfinnelses fortjeneste å ha kunnet forene to hittil motsatte betingelser, dvs. på den ene side nødvendigheten av å erholde oppløsninger som er praktisk talt frie for restreagenser, og på den annen side nødvendigheten av å anvende høye forhold  $\text{NH}_3:\text{CO}_2$  for å oppnå høyere utbytter og et lavere varmeforbruk. Det er en annen fordel ved oppfinnelsen at det er meget lett å kontrollere de ikke sjeldne termiske forstyrrelser av forbigående og oscillerende art som beskrevet i hollandsk patentskrift 68/8472. Ved å avpasse de forholdsvise mengder av strømmene som kommer fra det første og det annet avdrivningstrinn, er det mulig å oppnå en optimal profil for varme-toningen som stabiliserer de forbigående fenomener.

Når syntesen utføres i to forskjellige (over hverandre anordnede) soner, vil den forvarmede ammoniakk som tilføres til den nedre sone ved syntesen, øke forholdet  $\text{NH}_3:\text{CO}_2$  i den nedre reaksjonssone til over forholdet i den forutgående øvre sone. Ved å øke forholdet  $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ , øker carbamatdehydratiseringen på grunn av den dehydratiserende virkning av ammoniakk som forbinder seg med reaksjonsvannet og danner et svakt dissosiert ammoniumhydroxyd ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) og således beforder avslutningen av syntesen. Økningen av forholdet  $\text{NH}_3:\text{CO}_2$  innebærer i alminnelighet en del negative sider, som f.eks. nødvendigheten av å anvende høyere trykk og lavere temperaturer (en nødvendighet som skyldes det større  $\text{NH}_3$ -overskudd) og det sterkere forbruk av varme for fortrenningen og resirkulering av det større overskudd av  $\text{NH}_3$ . Dersom det er ønsket å overvinne disse ulemper, bør den optimale verdi for molforholdet av 5:1 ikke overskrides etter den for tiden

gjeldende oppfatning. Det har imidlertid ifølge oppfinnelsen vist seg at det er mulig ytterligere å øke, med fordel, forholdet endog opp til 7:1 eller derover, forutsatt at økningen finner sted i den annen og nederste av de to syntesesoner. Ammoniakkens partialtrykk over væskefasen i den nedre syntesesone kan være større enn i den øvre sone med en verdi som tilnærmet svarer til partialtrykket for de inerte gasser pluss trykket som svarer til den overliggende væskesøyle. Det er denne kjensgjerning som gjør det mulig å øke molforholdet  $\text{NH}_3:\text{CO}_2$  endog opp til 7:1 eller derover og således omvandlingsutbyttet av carbamatet som er et utbytte som kan bli meget høyt, f.eks. 80% eller derover. Selvfølgelig må det større overskudd av ammoniakk som er oppløst i væskefasen, utvinnes i det første av de to avdrivningstrinn og derefter tilføres til den øverste syntesesone. En mellomverdi for molforholdet  $\text{NH}_3:\text{CO}_2$  av 5:1 - 8:1 kan erholdes ved å tilføre en del av den forvarmede ammoniakk til den øverste sone og en del til den annen sone

Den foreliggende fremgangsmåte er også vist på tegningene, hvorav

Fig. 1 viser et flytskjema for den foreliggende fremgangsmåte,

Fig. 2 en forandret fremgangsmåte i forhold til Fig. 1, hvor synteserommet er oppdelt i to over hverandre anordnede syntesesoner,

Fig. 3 den av og til nyttige tilsetning av ammoniakk som injiseres i den første avdrivningssone, og

Fig. 4 en annen utførelsesform av Fig. 2 med injisering av ammoniakk i den første avdrivningssone.

Ved fremgangsmåten vist på Fig. 1 syntetiseres urea i en vertikal, sylindrisk reaktor som er forsynt med siktbrett for å opprettholde en homogen aksial strøm og således unngå en tilbakeblanding av reaksjonsvæsken.

Det flytende mellomprodukt strømmes under innvirkning av tyngden gjennom ledningen 4 og inn i en vertikal varmeveksler av rørknipper med innløp ved bunnen og oppvarmet med damp 10, hvor restcarbamatet spaltes nesten fullstendig. Spaltningsgassen og en del av  $\text{NH}_3$ -overskuddet strømmes tilbake til reaktoren via en ledning 3. Oppløsningen 6 som strømmes ut fra

en gass-væskesepareringsstank 17 som er forbundet med toppen av varmeveksleren, strømmer til en annen varmeveksler som er et avdrivningsapparat med "fallende film" og oppvarmet med damp 11. I denne annen varmeveksler fjerner 75% av det forvarmede nødvendige  $\text{CO}_2$  nesten hele resten av  $\text{NH}_3$ , og oppløsningen strømmer ut fra bunnkanalene via en ledning 7 og til ytterligere og vanlige prosessstrinn.

Gasstrømmen 9 som forlater toppen av det annet avdrivningsapparat, strømmer inn i en kondensator sammen med gassene 13 som kommer fra reaktortoppen, og sammen med en oppløsning 8 som kommer fra påfølgende prosessstrinn. Kondensasjonsvarmen gjør det mulig å fremstille damp 12.

Restgasser spyles ut av kondensatoren via en ledning 14, mens oppløsningen som skal resirkuleres til reaktoren, strømmer ut av kondensatoren under innvirkning av tyngden via en ledning 5.

Den forvarmede  $\text{NH}_3$ -tilførsel overføres til reaktoren via en ledning 1. De øvrige 25% av det nødvendige  $\text{CO}_2$  innføres direkte i reaktoren uten forvarming via en ledning 15 som er avgrenset fra en hovedledning 16.

Det første avdrivningsapparat kunne selvfølgelig også være av typen med "fallende film", som antydnet f.eks. på Fig. 3 og 4. De øvrige figurer (2, 3 og 4) er selvforklarende og omfattende beskrevet i eksemplene 3, 8 og 10.

Når syntesen utføres i to forskjellige soner, bør reaktoren være delt, som vist på Fig. 2, i to over hverandre anordnede seksjoner, og den bør være forsynt med egnede anordninger for alternativ eller samtidig innføring i de to seksjoner og via ledninger 1 og/eller 19 av en tilførselsstrøm fra en hovedledning 20, med et annet innløpsmunnstykke forbundet med en ledning 15 på bunnen av den øvre seksjon, med et munnstykke for resirkulering av væske og forbundet med en ledning 5 på bunnen av den øvre seksjon, med et munnstykke for resirkulering av gasser og forbundet med en ledning 3 ved bunnen av den øvre seksjon, med et spylemunnstykke forbundet med en ledning 13 ved toppen av den

Øvre seksjon, med et utløpsmunnstykke for produktet og forbundet med en ledning 4 ved toppen av den nedre seksjon, og med et nedadrettet overløp 18 som direkte forbinder toppen av den øvre seksjon med bunnen av den nedre seksjon.

Selvfølgelig kan dette apparat varieres. Således kan tyntskiktsvarmevekslere anvendes både for kondensatoren og for det første avdrivningsapparat, og en vertikal rørknippevarmeveksler (med innløp ved bunnen) kan anvendes for det annet avdrivningsapparat. Om ønsket kan dessuten de to seksjoner av reaktoren bestå av to separate reaktorer, forutsatt at den ene er anordnet over den annen. Anvendelsen av en reaktor med to over hverandre anordnede seksjoner gjør det mulig å unngå de plasskrevende og omstendelige stilaser som i alminnelighet er nødvendige for å heve reaktorene i forhold til det påfølgende utstyr for behandling av avløpet fra syntesen.

Dersom ammoniakk skal injiseres i det første avdrivningsapparat, må dette selvfølgelig, som vist på Fig. 3 og 4, være forsynt med et ytterligere munnstykke i den nedre del og forbundet med en ledning 21.

#### Eksempel 1

De følgende data gjelder et anlegg med en produksjonskapasitet av 350 tonn urea pr. døgn. Under henvisning til Fig. 1 syntetiseres urea ved  $200 \text{ kg/cm}^2$  og  $190^\circ\text{C}$  i en vertikal, sylindrisk reaktor som er forsynt med siktbrett som er egnede for å opprettholde en homogen aksial strøm og således unngå en tilbakeblanding av reaksjonsvæsken. Molforholdet  $\text{NH}_3:\text{CO}_2$  i reaktoren er ca. 5:1 og molforholdet  $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$  ca. 0,5:1. Det ble erholdt et samlet utbytte av 75%. Det flytende mellomprodukt strømmer under innvirkning av tyngden over og gjennom ledningen 4 og inn i en vertikal rørknippevarmeveksler med et innløp ved bunnen og oppvarmet med damp 10 til en temperatur av opp til  $210^\circ\text{C}$ . Ved denne temperatur spaltes restcarbamidet nesten fullstendig. Spaltningsgassene og en del av  $\text{NH}_3$ -overskuddet resirkuleres tilbake til reaktoren via ledningen 3. Oppløsningen 6 som strømmet ut fra gass-væskesepareringstanken 17 som står i forbindelse med toppen av varmeveksleren, overføres til en annen varmeveksler som er et avdrivningsapparat med "fallende film"



og oppvarmet med damp 11. I denne annen varmeveksler fjerner 75% av det nødvendige  $\text{CO}_2$  som er forvarmet til  $200^\circ\text{C}$ , nesten hele resten av  $\text{NH}_3$ , og oppløsningen som strømmer ut ved bunnen, strømmer via ledningen 7 til ytterligere og vanlige prosessstrinn. I det annet avdrivningsapparat er temperaturen ved toppen ca.  $210^\circ\text{C}$  og trykket ca.  $200 \text{ kg/cm}^2$ . Gasstrømmen 9 som forlater toppen av det annet avdrivningsapparat, strømmer inn i en kondensator sammen med gassene 13 fra reaktortoppen og sammen med en oppløsning 8 fra påfølgende prosessstrinn. Kondensasjonsvarmen gjør det mulig å fremstille damp 12.

Restgasser som inneholder inerte materialer (f.eks. nitrogen) spyles ut av kondensatoren via ledningen 14, mens oppløsningen som skal resirkuleres til reaktoren, under innvirkning av tyngden forlater kondensatoren via ledningen 5 med en temperatur av  $170^\circ\text{C}$ .

Den forvarmede  $\text{NH}_3$ -tilførsel overføres til reaktoren via ledningen 1. De øvrige 25% av det nødvendige  $\text{CO}_2$  tilføres direkte via ledningen 15 som er avgrenet fra hovedledningen 16, uten forvarming til reaktoren. Til reaktoren tilføres:  
7878 kg ammoniakk forvarmet til  $140^\circ\text{C}$ , via ledningen 1  
22093 kg carbamatoppløsning ved  $170^\circ\text{C}$ , via ledningen 5, med den følgende sammensetning:

$\text{NH}_3$	46,31 vekt%
$\text{CO}_2$	43,28 vekt%
$\text{H}_2\text{O}$	10,41 vekt%

11607 kg damper ved  $200^\circ\text{C}$ , via ledningen 3, med den følgende sammensetning:

$\text{NH}_3$	78,68 vekt%
$\text{CO}_2$	16,24 vekt%
$\text{H}_2\text{O}$	4,64 vekt%

inerte  
materialer 0,43 vekt%

2570 kg CO<sub>2</sub> ved 100°C, via ledningen 15.

Via ledningen 4 forlater 43609 kg ureaoppløsning ved 190°C reaktoren med den følgende sammensetning:

NH <sub>3</sub>	42,98 vekt%
CO <sub>2</sub>	8,00 vekt%
H <sub>2</sub> O	16,29 vekt%
urea	32,69 vekt%
inerte materialer	0,04 vekt%

Via ledningen 6 strømmes 32035 kg ureaoppløsning ved 210°C fra det første avdrivningsapparat og med den følgende sammensetning:

NH <sub>3</sub>	30,00 vekt%
CO <sub>2</sub>	5,00 vekt%
H <sub>2</sub> O	20,50 vekt%
urea	44,50 vekt%

Foruten ureaoppløsningen, kommer 7888 kg CO<sub>2</sub> inn i det annet avdrivningsapparat via ledningen 2, mens 23042 kg ureaoppløsning med den nedenfor angitte sammensetning strømmes ut av avdrivningsapparatet med en temperatur av 210°C og via ledningen 7:

NH <sub>3</sub>	5,97 vekt%
CO <sub>2</sub>	4,97 vekt%
H <sub>2</sub> O	27,20 vekt%
urea	61,86 vekt%

og dessuten 16879 kg damper ved 210°C og med den følgende sammensetning via ledningen 9:

NH <sub>3</sub>	48,79 vekt%
CO <sub>2</sub>	49,10 vekt%
H <sub>2</sub> O	1,78 vekt%
inerte materialer	0,33 vekt%

Varmebehovet for avdrivningsapparatene tilfredsstilles ved inn i disse via ledningen 10 å innføre 5700 kg og via ledningen 11 2800 kg mettet damp ved et absolutt trykk av  $20 \text{ kg/cm}^2$  (11800 kg damp ved et absolutt trykk av  $6 \text{ kg/cm}^2$  dannes i carbamatkondensatoren).

#### Eksempel 2

Eksempel 1 ble gjentatt, men ved anvendelse av en vertikal rørknippevarmeveksler med "fallende film" som det første avdrivningsapparat. Resultater som var analoge med de resultater som ble erholdt i eksempel 1, ble erholdt.

#### Eksempel 3

De nedenstående data gjelder et anlegg med en produksjonskapasitet på 240 tonn urea pr. døgn.

Under henvisning til Fig. 2 syntetiseres urea ved  $200 \text{ kg/cm}^2$  og  $190^\circ\text{C}$  i en vertikal sylindrisk reaktor som er oppdelt i to overhverandre anordnede seksjoner som er forsynt med siktbrett som opprettholder en kontinuerlig, homogen aksialstrøm under unngåelse av tilbakeblanding av reaksjonsvæsken. Molforholdet  $\text{NH}_3:\text{CO}_2$  i den øverste seksjon av reaktoren er ca. 5:1, mens molforholdet  $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$  holdes på ca. 0,5:1. Det samlede utbytte er 78%. Det flytende mellomprodukt strømmer under innvirkning av tyngden over i den underliggende reaktorseksjon via ledningen 18 og fra denne seksjon via ledningen 4 inn i en varmeveksler via et bunninnløp. Denne varmeveksler oppvarmes med damp 10 til en temperatur opp til  $210^\circ\text{C}$ , hvorved restcarbametet spaltes nesten fullstendig. Spaltningsgassene og en del av  $\text{NH}_3$ -overskuddet strømmer tilbake til reaktoren via ledningen 3. Oppløsningen 6 som strømmer ut ved bunnen av separatoren 17, strømmer inn i en annen varmeveksler (tynnskiktsvarmeveksler) som er oppvarmet med damp 11. I denne annen varmeveksler fjerner 80% av det nødvendige  $\text{CO}_2$  forvarmet til  $200^\circ\text{C}$ , nesten hele resten av  $\text{NH}_3$ , mens oppløsningen som kommer fra bunnen, strømmer gjennom ledningen 7 henimot ytterligere og vanlige prosess-trinn. I den annen varmeveksler forekommer en topptemperatur av ca.  $210^\circ\text{C}$  og et trykk av ca.  $200 \text{ kg/cm}^2$ .

Gasstrømmen som forlater toppen av den annen varmeveksler, strømmer inn i en kondensator sammen med gassene 13 som kommer fra toppen av reaktoren, og sammen med en oppløsning 8 som kommer fra de påfølgende trinn av prosessen. Kondensasjonsvarmen gjør det mulig å fremstille damp 12. Mens spylingen av restgassene gjør at disse forlater kondensatoren via ledningen 14, forlater den oppløsning som skal resirkuleres til reaktoren, kondensatoren via ledningen 5 under innvirkning av tyngden og ved en temperatur av  $170^{\circ}\text{C}$ . Den nødvendige  $\text{NH}_3$  forvarmes og tilføres derefter til reaktoren via ledningen 1 fra hovedledningen 20. De øvrige 20% av det nødvendige  $\text{CO}_2$  tilføres direkte uten forvarming til reaktoren via ledningen 15 som er avgrenet fra hovedledningen 16. Til reaktoren tilføres:

5670 kg forvarmet ammoniakk ved  $140^{\circ}\text{C}$  via ledningen 1  
 15330 kg carbamatoppløsning ved  $170^{\circ}\text{C}$  via ledningen 5 og med den følgende sammensetning:

$\text{NH}_3$	44,1 vekt%
$\text{CO}_2$	45,3 vekt%
$\text{H}_2\text{O}$	10,6 vekt%

7110 kg damper ved  $200^{\circ}\text{C}$  via ledningen 3 og med den følgende sammensetning:

$\text{NH}_3$	80,5 vekt%
$\text{CO}_2$	13,3 vekt%
$\text{H}_2\text{O}$	6,2 vekt%

1500 kg  $\text{CO}_2$  ved  $100^{\circ}\text{C}$  via ledningen 15.

Fra reaktoren strømmer via ledningen 4 ut 29610 kg ureaoppløsning ved  $190^{\circ}\text{C}$  og med den følgende sammensetning:

$\text{NH}_3$	42,4 vekt%
$\text{CO}_2$	6,9 vekt%
$\text{H}_2\text{O}$	17,1 vekt%
urea	33,8 vekt%

150512

12

Fra det første avdrivningsapparat strømmes 22500 kg ureaoppløsning ved 210°C ut via ledningen 6 og med den følgende sammensetning:

NH <sub>3</sub>	30 vekt%
CO <sub>2</sub>	5 vekt%
H <sub>2</sub> O	20,5 vekt%
urea	44,5 vekt%

Foruten ureaoppløsningen strømmes 5830 kg CO<sub>2</sub> via ledningen 2 inn i det annet avdrivningsapparat, mens 16080 kg ureaoppløsning ved 200°C strømmes ut via ledningen 7 og med den følgende sammensetning:

NH <sub>3</sub>	6,0 vekt%
CO <sub>2</sub>	5,0 vekt%
H <sub>2</sub> O	26,8 vekt%
urea	62,2 vekt%

mens 12250 kg damper ved 200°C strømmes ut gjennom ledningen 9 og med den følgende sammensetning:

NH <sub>3</sub>	47,2 vekt%
CO <sub>2</sub>	50,1 vekt%
H <sub>2</sub> O	2,7 vekt%

Avdrivningsapparatenes varmebehov tilfredsstilles ved via ledningen 10 å innføre 3400 kg og via ledningen 11 1900 kg mettet damp med et absolutt trykk av 20 kg/cm<sup>2</sup>.

I carbamatkondensatoren produseres 9000 kg damp med et absolutt trykk av 6 kg/cm<sup>2</sup>.

#### Eksempel 4

Eksempel 3 ble gjentatt under anvendelse av et første avdrivningsapparat som besto av en tynnskiktsvarmeveksler lignende den som ble anvendt for det annet avdrivningstrinn. Derved ble de samme resultater erholdt som i eksempel 3 og som alle var tilfredsstillende.

#### Eksempel 5

Eksempel 3 ble gjentatt, men med tilførsel av hele mengden av forvarmet NH<sub>3</sub> (med en temperatur av 170°C) til bunnen av reaktorens nedre seksjon og via ledningen 19 fra hovedledningen 20.

Det var således mulig å erholde et molforhold  $\text{NH}_3:\text{CO}_2$  i den nedre seksjon av 7:1, hvorved et omvandlingsutbytte på 80% ble erholdt.

#### Eksempel 6

Eksempel 5 ble gjentatt, men ved anvendelse av en vertikal rørknippevarmeveksler av typen med "fallende film" som det første avdrivningsapparat og med et munnstykke (for innføring av avløpet fra reaktoren) som var anordnet i toppen av varmeveksleren, og med et munnstykke for uttømmning av produktet som sto i forbindelse med ledningen 6, ved den nedre del av varmeveksleren. Derved ble resultater erholdt som var analoge med de resultater som ble erholdt i eksempel 5.

#### Eksempel 7

Eksempel 4 ble gjentatt, men med innføring av 45% av den forvarmede ammoniakktilførsel (med en temperatur av  $170^\circ\text{C}$ ) ved bunnen av den nedre reaktorseksjon, mens den øvrige del ble overført (med en temperatur av  $140^\circ\text{C}$ ) til bunnen av den øverste seksjon. Derved ble resultater erholdt som lå mellom de resultater som ble erholdt i eksempel 4 og i eksempel 6.

#### Eksempel 8

De følgende data gjelder for et anlegg med en produksjonskapasitet på 350 tonn urea pr. døgn. Under henvisning til Fig. 3 syntetiseres urea ved  $200 \text{ kg/cm}^2$  og  $190^\circ\text{C}$  i en vertikal sylindrisk reaktor forsynt med siktbrett som opprettholder en homogen aksial strøm, slik at en tilbakeblanding av reaksjonsvæsken unngås. Molforholdet  $\text{NH}_3:\text{CO}_2$  i reaktoren er ca. 5:1 og molforholdet  $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$  ca. 0,5:1. Det flytende mellomprodukt strømmer under innvirkning av tyngden over gjennom ledningen 4 og inn i en vertikal rørknippevarmeveksler som oppvarmes med damp 10 til en temperatur av opp til  $210^\circ\text{C}$ , hvorved restcarbamatet spaltes nesten fullstendig, befordret av en strøm av ammoniakk 21 forvarmet til  $200^\circ\text{C}$  og svarende til 50% av den støkiometrisk nødvendige mengde. Spaltningsgassene og en del av  $\text{NH}_3$ -overskuddet resirkuleres tilbake til reaktoren via ledningen 3. Oppløsningen 6 som strømmer ut av varmeveksleren, overføres til en annen varmeveksler som er et avdrivningsapparat av typen med "fallende film" og som oppvarmes med damp 11. I denne annen varmeveksler fjerner 75% av det nød-

vendige  $\text{CO}_2$  som er forvarmet til  $200^\circ\text{C}$ , hele resten av  $\text{NH}_3$ , og oppløsningen som strømmer ut ved bunnen, overføres via ledningen 7 til ytterligere og vanlige prosesstrinn. I det annet avdrivningsapparat er temperaturen på toppen ca.  $210^\circ\text{C}$  og trykket ca.  $200 \text{ kg/cm}^2$ . Gasstrømmen 9 som forlater toppen av det annet avdrivningsapparat, strømmer inn i en kondensator sammen med gassene 13 som kommer fra reaktortoppen, og sammen med en oppløsning 8 som kommer fra påfølgende prosesstrinn. Kondensasjonsvarmen gjør det mulig å fremstille damp 12. Restgasser spyles ut av kondensatoren via ledningen 14, mens oppløsningen som skal resirkuleres til reaktoren, under innvirkning av tyngden forlater kondensatoren med en temperatur av  $170^\circ\text{C}$  via ledningen 5. Den øvrige andel på 50% av  $\text{NH}_3$ -tilførselen som er forvarmet til  $140^\circ\text{C}$ , overføres til reaktoren via ledning 1. De øvrige 25% av det nødvendige  $\text{CO}_2$  tilføres direkte via ledningen 15 som er avgrenet fra hovedledningen 16, til reaktoren uten forvarming. Til reaktoren tilføres:

3939 kg ammoniakk forvarmet ved  $140^\circ\text{C}$ , via ledningen 1,  
24778 kg carbamatoppløsning ved  $170^\circ\text{C}$ , via ledningen 5, med følgende sammensetning:

$\text{NH}_3$	51,7 vekt%
$\text{CO}_2$	39,0 vekt%
$\text{H}_2\text{O}$	9,3 vekt%

13008 kg damper ved  $210^\circ\text{C}$ , via ledningen 3, med den følgende sammensetning:

$\text{NH}_3$	81,3 vekt%
$\text{CO}_2$	14,5 vekt%
$\text{H}_2\text{O}$	4,2 vekt%, og

2537 kg  $\text{CO}_2$  ved  $100^\circ\text{C}$ , via ledningen 15.

43593 kg ureaoppløsning ved  $190^\circ\text{C}$  og med den nedenfor angitte sammensetning forlater reaktoren via ledningen 4:

$\text{NH}_3$	43,0 vekt%
$\text{CO}_2$	8,0 vekt%
$\text{H}_2\text{O}$	16,3 vekt%
urea	32,7 vekt%

En strøm av 3939 kg ammoniakk forvarmet ved  $200^\circ\text{C}$  kommer via ledningen 21 inn i det første avdrivningsapparat, hvorfra 34523 kg ureaoppløsning med den følgende sammensetning strømmer ut via

ledningen 6:

NH <sub>3</sub>	35,0 vekt%
CO <sub>2</sub>	4,6 vekt%
H <sub>2</sub> O	19,0 vekt%
urea	41,4 vekt%

Foruten ureaoppløsningen kommer 7 847 kg CO<sub>2</sub> inn i det annet avdrivningsapparat via ledningen 2, mens 23043 kg ureaoppløsning med den nedenfor angitte sammensetning strømmer ut via ledningen 7 ved 210°C:

NH <sub>3</sub>	6,0 vekt%
CO <sub>2</sub>	5,0 vekt%
H <sub>2</sub> O	27,1 vekt%
urea	61,9 vekt%

og dessuten 19328 kg damper ved 210°C med den følgende sammensetning via ledningen 9:

NH <sub>3</sub>	55,7 vekt%
CO <sub>2</sub>	42,7 vekt%
H <sub>2</sub> O	1,6 vekt%

Avdrivningsapparatets varmebehov tilfredsstilles ved i disse via ledningen 10 å innføre 6300 kg og via ledningen 11 2600 kg mettet damp ved et absolutt trykk av 20 kg/cm<sup>2</sup> (12000 kg damp ved et absolutt trykk av 6 kg/cm<sup>2</sup> dannes i carbamatkondensatoren). Det samlede omvandlingsutbytte er sammenlignbart med utbyttet ifølge eksempel 1.

#### Eksempel 9

Eksempel 8 ble gjentatt, men med tilførsel av 100% av det nødvendige CO<sub>2</sub> til det annet avdrivningsapparat. Resultater som var analoge med resultatene ifølge eksempel 8, ble erholdt.

#### Eksempel 10

De nedenstående data gjelder for et anlegg med en kapasitet på 240 tonn urea pr. døgn. Under henvisning til Fig. 4 syntetiseres urea ved 200 kg/cm<sup>2</sup> og 190°C i en vertikal sylindrisk reaktor, som er delt i to over hverandre anordnede seksjoner som er forsynt med siktbrett som opprettholder en homogen aksial strøm, under unngåelse av tilbakeblanding av reaksjonsvæsken.



Molforholdet  $\text{NH}_3:\text{CO}_2$  i den øvre seksjon av reaktoren er ca. 5, mens molforholdet  $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$  er ca. 0,5. Det flytende mellomprodukt strømmer under innvirkning av tyngden over i den nederste seksjon via ledningen 18 og derfra via ledningen 4 og etter en oppholdstid på ca. 60 minutter inn i en vertikal tynnskikts rørknippevarmeveksler av typen med fallende film og oppvarmet med damp til  $210^\circ\text{C}$ , hvori restcarbametet spaltes nesten fullstendig, også ved hjelp av en ammoniakkstrøm 21 som er blitt forvarmet til  $180^\circ\text{C}$  og tilsvarer ca. 50% av den støkiometrisk nødvendige mengde. Spaltningsgassene og en del av  $\text{NH}_3$ -overskuddet strømmer tilbake til reaktoren via ledningen 3. Oppløsningen 6 som strømmer ut fra bunnen av varmeveksleren, overføres til en annen varmeveksler som likeledes er av tynnskiktstypen og oppvarmet med damp 11. I den annen varmeveksler fjerner ca. 80% av det nødvendige  $\text{CO}_2$  forvarmet til  $200^\circ\text{C}$  nesten hele resten av  $\text{NH}_3$ , og oppløsningen som strømmer ut ved bunnen, strømmer via ledningen 7 til ytterligere og vanlige prosesstrinn. I den annen varmeveksler forekommer en topptemperatur på ca.  $210^\circ\text{C}$  og et trykk på ca.  $200 \text{ kg/cm}^2$ . Gassstrømmen 9 som forlater toppen av den annen varmeveksler, overføres til en kondensator sammen med spylegasser 13 fra toppen av reaktoren og sammen med en oppløsning 8 fra ytterligere trinn ved prosessen. Kondensasjonsvarmen gjør det mulig å fremstille damp 12. Restgassene spyles gjennom ledningen 14, mens oppløsningen som skal resirkuleres til reaktoren, forlater kondensatoren via ledningen 5 under innvirkning av tyngden med en temperatur av  $170^\circ\text{C}$ . Hele den gjenværende del av  $\text{NH}_3$ -tilførselen som er blitt forvarmet til  $140^\circ\text{C}$ , føres til reaktoren via ledningen 1. De øvrige 20% av det nødvendige  $\text{CO}_2$  innføres direkte i reaktoren uten forvarming via ledningen 15 som er avgrenet fra hovedledningen 16. Til reaktoren tilføres:

3000 kg forvarmet ammoniakk ved  $140^\circ\text{C}$ , via ledningen 1  
16210 kg carbatoppløsning ved  $170^\circ\text{C}$ , via ledningen 5,  
med den følgende sammensetning:

$\text{NH}_3$	47,8 vekt%
$\text{CO}_2$	42,1 vekt%
$\text{H}_2\text{O}$	10,1 vekt%

8900 kg damper ved  $200^\circ\text{C}$ , via ledningen 3, med den følgende sammensetning:

NH <sub>3</sub>	83,2 vekt%
CO <sub>2</sub>	11,9 vekt%
H <sub>2</sub> O	4,9 vekt%

1500 kg CO<sub>2</sub> ved 100°C, via ledningen 15.

Fra reaktoren strømmes 29610 kg ureaopløsning ved 190°C via ledningen 4 med den følgende sammensetning:

NH <sub>3</sub>	42,2 vekt%
CO <sub>2</sub>	6,9 vekt%
H <sub>2</sub> O	17,1 vekt%
urea	33,8 vekt%

En strøm av 2670 kg ammoniakk forvarmet til 180°C kommer via ledningen 21 inn i det første avdrivningsapparat, hvorfra 23380 kg ureaopløsning strømmes ut via ledningen 6 med den følgende sammensetning:

NH <sub>3</sub>	32,1 vekt%
CO <sub>2</sub>	4,3 vekt%
H <sub>2</sub> O	20,8 vekt%
urea	42,8 vekt%

Foruten ureaopløsningen kommer 5830 kg CO<sub>2</sub> via ledningen 2 inn i det annet avdrivningsapparat, mens 16080 kg ureaopløsning med den følgende sammensetning og med en temperatur av 200°C strømmes ut fra det samme avdrivningsapparat via ledningen 7:

NH <sub>3</sub>	6,0 vekt%
CO <sub>2</sub>	5,0 vekt%
H <sub>2</sub> O	26,8 vekt%
urea	62,2 vekt% og

13130 kg damper ved 200°C, via ledningen 9, med den følgende sammensetning:

NH <sub>3</sub>	51,7 vekt%
CH <sub>2</sub>	45,6 vekt%
H <sub>2</sub> O	2,3 vekt%

Avdrivningsapparatenes varmebehov tilfredsstilles ved å innføre 3600 kg og 2000 kg mettet damp med et absolutt trykk av 20 kg/cm<sup>2</sup> via hhv. ledningen 10 og ledningen 11. 92000 kg damp med et absolutt trykk av 6 kg/cm<sup>2</sup> produseres i carbamatkondensatoren. Det samlede omvandlingsutbytte i reaktoren er ca. 78%.

150512

18

Eksempel 11

Eksempel 10 ble gjentatt, men ved tilførsel av 100% av  $\text{CO}_2$  inn i det annet avdrivningsapparat. Nesten de samme resultater ble erholdt som i eksempel 10.

Eksempel 12

Eksempel 10 ble gjentatt, men ved tilførsel av 50% av  $\text{NH}_3$  tilførselen forvarmet til  $170^\circ\text{C}$  til bunnen av reaktorens nedre seksjon via ledningen 19. Det var derved mulig å erholde et molforhold  $\text{NH}_3:\text{CO}_2$  i den nedre seksjon av 7:1 slik at det ble erholdt et utbytte av ca. 80%.

Eksempel 13

Eksempel 10 ble gjentatt, men ved innføring av 25% av ammoniakktilførselen forvarmet til  $170^\circ\text{C}$  ved bunnen av reaktorens nedre seksjon og ved innføring av den samme mengde ammoniakk forvarmet til  $140^\circ\text{C}$  ved bunnen av den øvre seksjon. Det ble således erholdt mellomresultater som befant seg mellom resultatene erholdt ifølge eksempel 10 og resultatene erholdt ifølge eksempel 12.

P a t e n t k r a v

1. Isobarisk, dobbeltresirkuleringsprosess for syntetisering av urea med forbigående dannelse av ammoniumcarbamat, hvor ammoniakk og carbondioxyd omsettes ved høye forhold  $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ , synteseproduktet varmebehandles i det vesentlige ved det samme trykk som syntesetrykket og i nærvær av en avdrivningsgass, og hvor to adskilte isobariske resirkuleringer av restmaterialene og av overskuddsmaterialene frigjort fra synteseproduktet utføres,

k a r a k t e r i s e r t v e d a t

- a) behandlingen av synteseproduktet utføres i to på hverandre følgende trinn som er isobariske i forhold til syntesen som utføres ved en syntesetemperatur av  $170-205^{\circ}\text{C}$ , fortrinnsvis  $180-200^{\circ}\text{C}$ , og ved et trykk av  $100-250\text{ kg/cm}^2$ , fortrinnsvis  $180-225\text{ kg/cm}^2$ , og med forvarmet ammoniakktilførsel, idet det under syntesen opprettholdes et forhold  $\text{NH}_3:\text{CO}_2$  av  $2,5:1-10:1$ , fortrinnsvis  $4:1-7:1$ , hvor produktet oppvarmes i det første av disse trinn slik at i det vesentlige hele carbamatresten spaltes og spaltningsproduktene fortrenses sammen med en del av  $\text{NH}_3$ -overskuddet, mens den øvrige del av  $\text{NH}_3$ -overskuddet fortrenses i det annet trinn ved tilførsel av suppleringsvarme og ved i dette å injisere en  $\text{CO}_2$ -strøm som utgjør mellom 10 og 100% av behovet ved syntesen, og ved at
- b) den i det første trinn avdrevne gassfase straks resirkuleres til syntesen og den i det annet trinn avdrevne gassfase kondenseres og utsettes for en restgasspyling før denne også resirkuleres, i flytende tilstand, til syntesen.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t den  $\text{CO}_2$ -strøm som tilføres til det annet behandlings-trinn (den annen avdrivning), utgjør 50-90% av behovet ved syntesen, idet den øvrige del tilføres direkte til syntesen eller til det første behandlingstrinn (den første avdrivning).

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at syntesen utføres i to forskjellige, på hverandre følgende og over hverandre anordnede soner hvor det i den første og øverste sone opprettholdes et forhold  $\text{NH}_3\text{CO}_2$  av 4:1-7:1 og det til den annen sone tilføres  $\text{NH}_3$  med en høyere temperatur enn for den øverste sone og overskuddet av ammoniakk som er oppløst i den flytende fase, gjenvinnes i det første av de to avdrivningstrinn og derefter tilføres til den øverste syntesesone, idet de to isobariske resirkuleringer tilføres til den øverste sone, hvorved dehydratiseringen av størsteparten av carbamatet til urea utføres, mens dehydratiseringen avsluttes i den annen sone hvor det opprettholdes forhold  $\text{NH}_3:\text{CO}_2$  av 5:1-8:1 og samtidig likt eller høyere enn de forhold som opprettholdes i den forutgående sone, i det vesentlige inntil likevektsnivået er nådd.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 1-3, k a r a k t e r i s e r t v e d at under avdrivningen av  $\text{NH}_3$ -overskuddet i det første trinn av den isobariske behandling injiseres en viss mengde ammoniakk i oppløsningen som skal avdrives.

5. Fremgangsmåte ifølge krav 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at en mellomverdi for molforholdet  $\text{NH}_3:\text{CO}_2$  av 5:1-8:1 tilveiebringes ved å innføre en del av den forvarmede ammoniakk i den øverste sone og en del i den annen sone.

6. Fremgangsmåte ifølge krav 1-5, k a r a k t e r i s e r t v e d at den første avdrivning utføres i en varmeveksler av typen med fallende film.

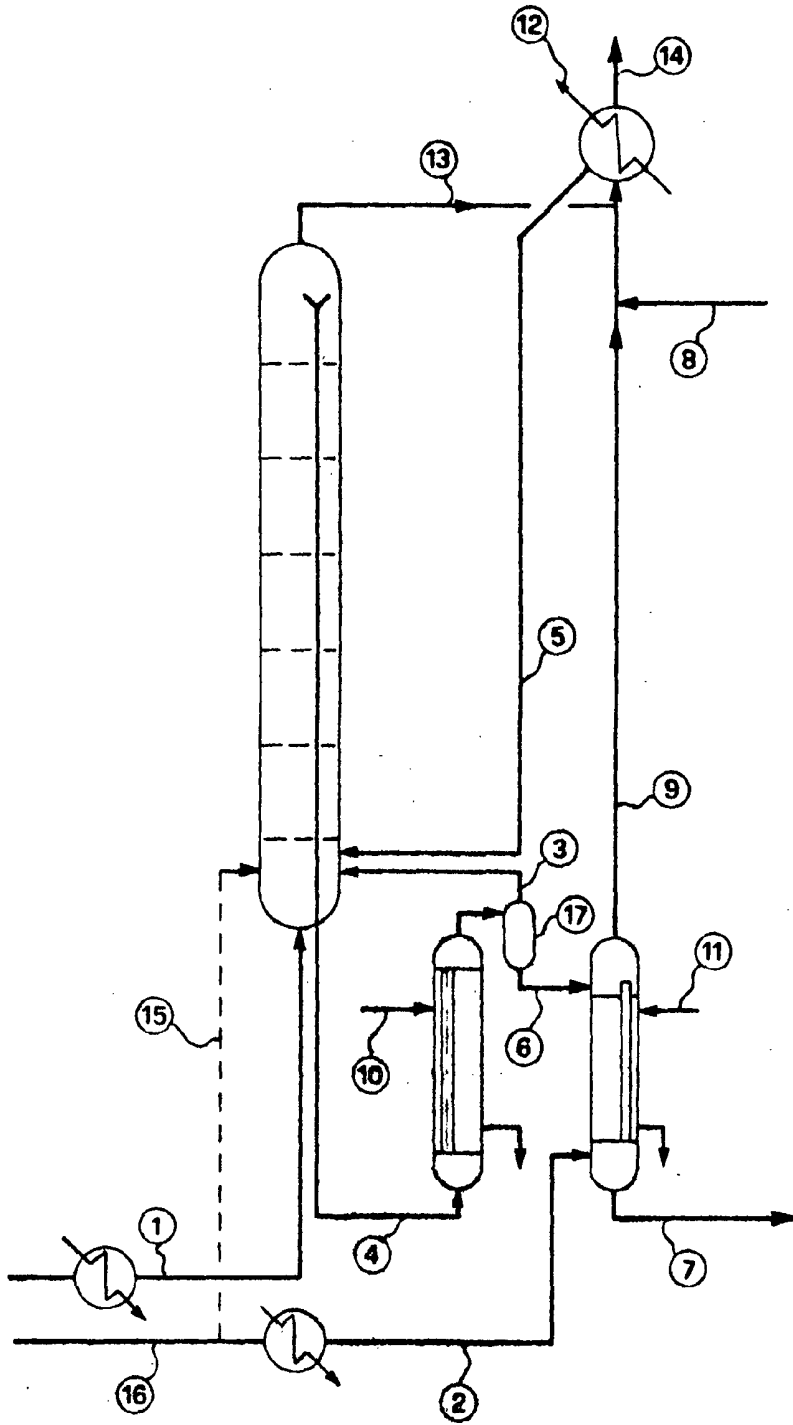


Fig. 1

150512

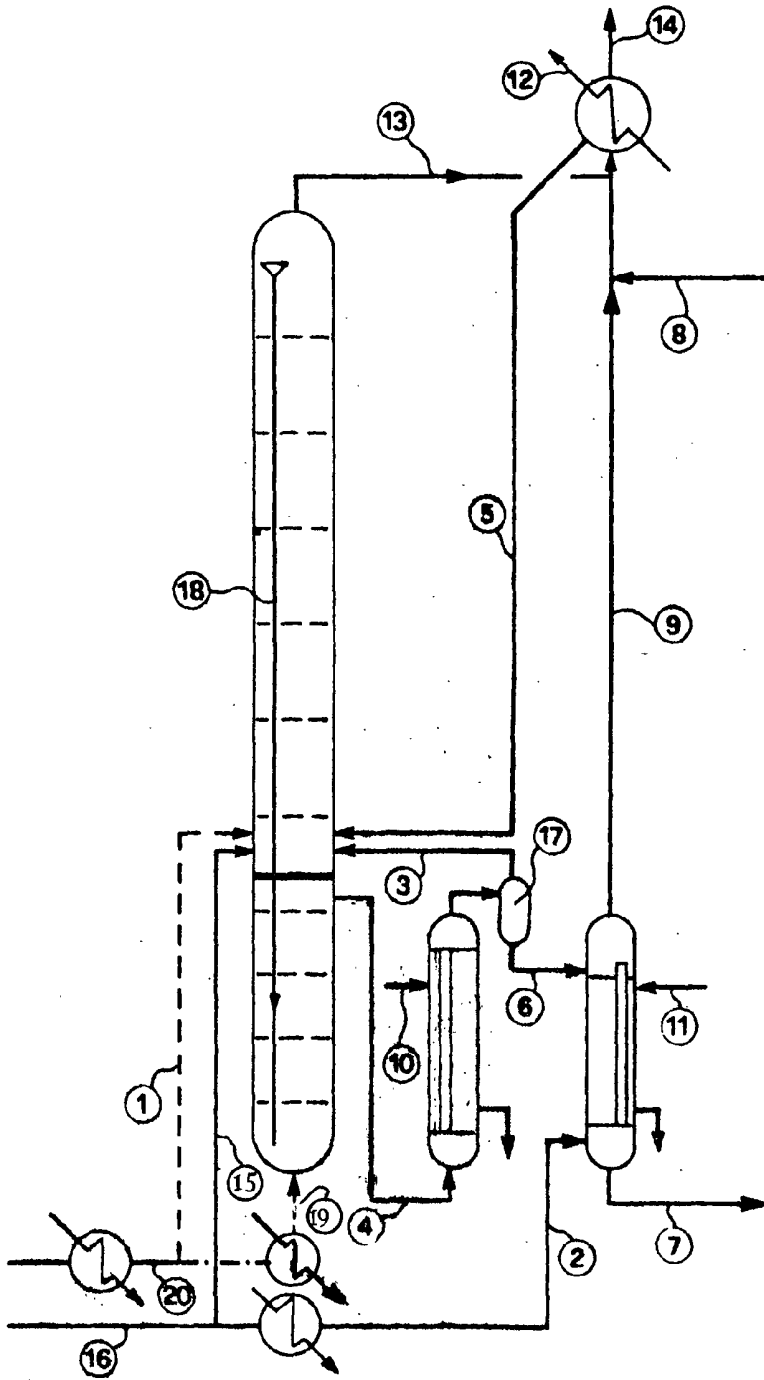


Fig. 2.

150512

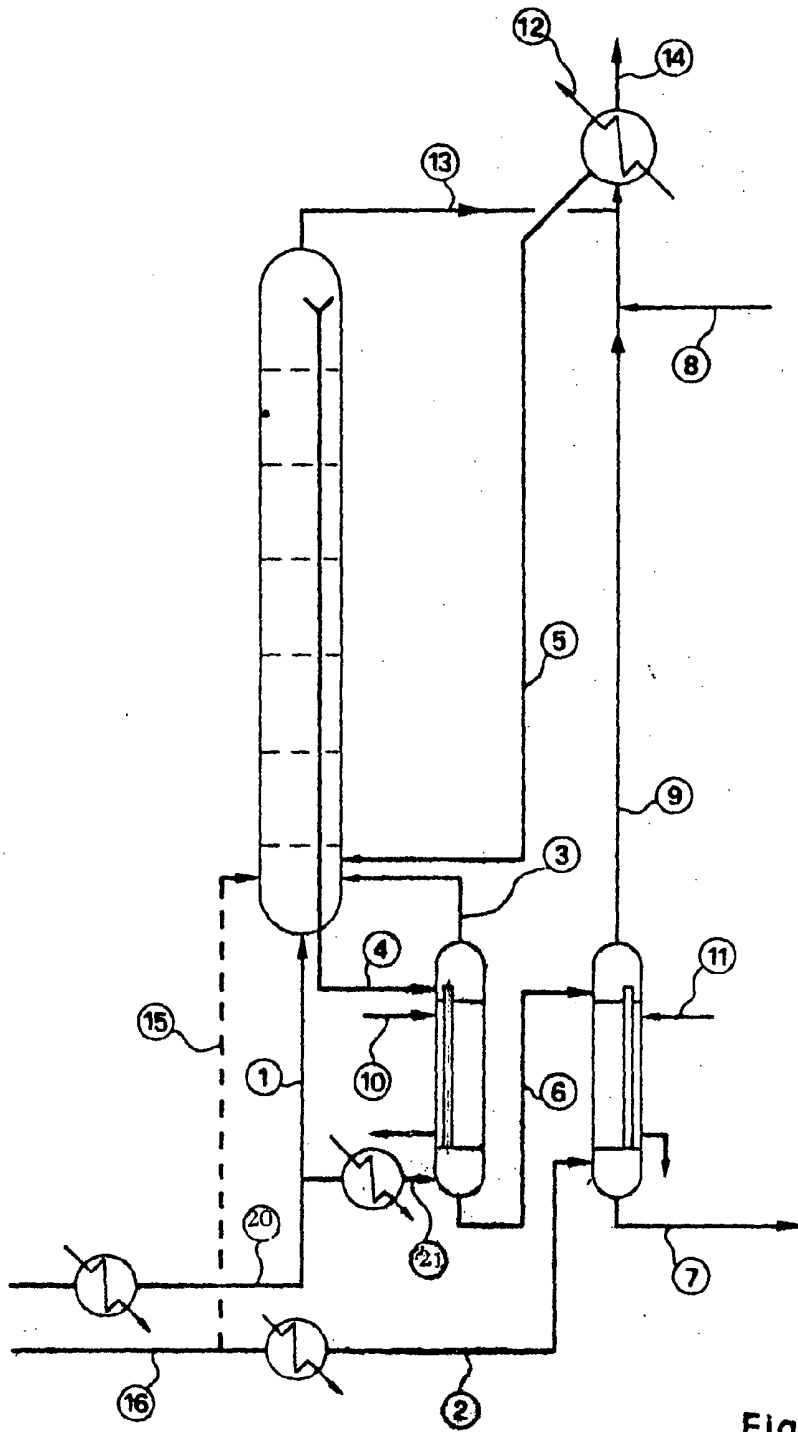


Fig. 3



150512

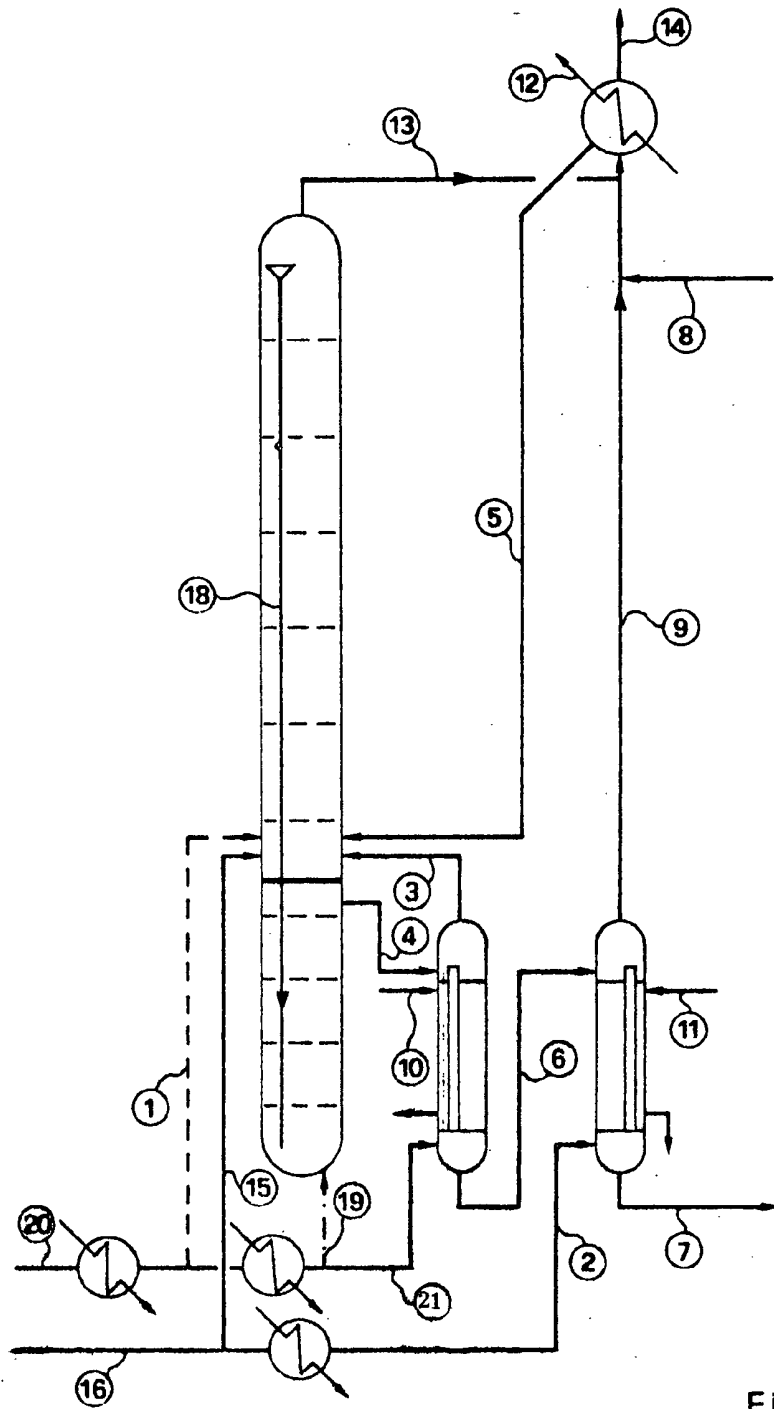


Fig. 4