



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 149812

**[C] (45) PATENT MEDDELT
27. JUNI 1984**

(51) Int. Cl.³ C 07 C 126/02

(21) Patentsøknad nr. 741833

(22) Inngitt 20.05.74

(24) Løpedag 20.05.74

(41) Alment tilgjengelig fra 22.11.74

(44) Søknaden utlagt, utlegningskrift utgitt 19.03.84

(30) Prioritet begjært 21.05.73, Nederland, nr. 7307036

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte ved fremstilling av urea fra ammoniakk og karbondioksyd.

(71)(73) Søker/Patenthaver UNIE VAN KUNSTMESTFABRIEKEN B.V.,
Maliebaan 81, Postbox 45,
Utrecht,
Nederland.

(72) Oppfinner JOHANNES DIEUDONNE MARIA VERSTEGEN,
Sittard,
PETRUS JOHANNES CORNELIS KAASENBROOD,
Sittard,
Nederland.

(74) Fullmektig A/S Oslo Patentkontor Dr.ing. K.O. Berg, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Britisk (GB) patent nr. 1147734
Svensk (SE) patent nr. 207210
BRD (DE) utl.skrift nr. 1768776

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte av den art som er angitt i krav 1's ingress.

- 5 En slik fremgangsmåte er allerede beskrevet i det amerikanske patentskriftet nr. 3.406.201. Formålet med denne kjente fremgangsmåte er å gjennomføre avdrivningsbehandlingen under anvendelse av den ved dannelsen av ammoniumkarbamat frigjorte varmen. Herved befinner reaksjonssonen seg på yttersiden av
- 10 varmetvekslingsrøret hvor avdrivningsbehandlingen finner sted. Det er imidlertid ikke klart hvordan det i denne reaksjonssone kan dannes brukbare mengder karbamat. Ammoniakken blir her nemlig tilført nederst i reaksjonssonen og kommer første gang i kontakt med det for dannelsen av karbamat og urea nødvendige
- 15 gassformige karbondioksydet i gassrommet som befinner seg over rørene, da karbondioksydet først blir benyttet i rørene som avdrivningsgass, og deretter etter blanding med utdrevet karbondioksyd, ammoniakk og vann strømmer ut øverst fra rørene.
- 20 Videre må det ved de i patentet nevnte temperaturer og trykk neppe være mulig å oppnå en tilfredsstillende omsetningsgrad i reaksjonssonen, samt tilfredsstillende spaltning av karbamatet i synteseoppløsningen uten tilførsel av varme til avdrivningssonen.
- 25 En oppgave ved nærværende oppfinnelse er å fremskaffe en fremgangsmåte hvorved de ovenfor nevnte ulemper ikke forekommer. Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er særpreget ved det som er angitt i krav 1's karakteriserende del.
- 30 Når man ved fremgangsmåten ifølge nærværende oppfinnelse lar ammoniakk og karbondioksyd reagere ved markant høyere temperatur- og trykk-betingelser enn det som hittil har vært praktisk, så blir en mindre del av disse stoffer omsatt til ammoniumkarbamat og en større del av dette mellomprodukt omdannes i urea. Sam-
- 35 tidig vil under disse betingelser fordampningsvarmen til de i urea-synteseløsningen forekommende ammoniakk- og karbondioksydmengder reduseres. Således kan man nøye seg med en mindre varme-mengde i avdrivningssonen, da mindre ammoniumkarbamat må spaltes og da mindre varme kreves for avdrivning av den løste

.149812

2

ammoniakken og karbondioksydet fra synteseløsningen.

5 Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen opprettholdes i reaksjons-
sonen en tofase-strømning, hvorved det finner sted en intensiv
varmeovergang fra reaksjonssonen til avdrivningssonen. Herved
er det mulig å overføre den for avdrivningsbehandlingen nød-
vendige varmemengde, hvilken på grunn av den mindre karbamat-
mengden og den mindre fordampningsvarmen for ammoniakk og kar-
10 bondioksyd ikke må være så stor som under de hittil vanlige
temperatur- og trykk-betingelser, via en relativt liten varme-
utvekslende overflate til synteseløsningen som skal avdrives.
Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen må nå synteseløsningen,
som skal avdrives, ikke lenger tilføres noen varme fra en
15 ekstern varmekilde. En ytterligere fordel består i at frem-
gangsmåten kan gjennomføres i en kompakt anordning, hvorved
trykket til begge sider av den varmeutvekslende overflate er
like stort.

20 For å oppnå en optimal varmeovergang er det hensiktsmessig
å tilbakeføre en mengde gassblanding pr. tidsenhet til reak-
sjonssonen, hvilken mengde er større enn totalmengden av inert-
gass som pr. tidsenhet tilføres reaksjonssonen sammen med
reaksjonskomponentene samt den gassblandingsmengde som pr.
25 tidsenhet forlater avdrivningssonen. Ifølge oppfinnelsen
foretrekkes dessuten å bortføre en gassblanding bestående av
ikke omsatt ammoniakk og karbondioksyd samt inertgass fra den
øverste del av reaksjonssonen, og en viss mengde av denne
gassblanding, som tilsvarende 10 til 50 vekts-% av den fra av-
drivningssonen avgående gassblanding, føres fortrinnsvis
30 tilbake til et sted i reaksjonssonen som ligger lavere.

Det er ikke nødvendig at gassblandingen, som stammer fra av-
drivningssonen, og gassblandingen fra reaksjonssonen tilbake-
føres atskilt nederst i reaksjonssonen. Fortrinnsvis blir
35 begge gassblandingene, f.eks. fra et felles oppsamlingsrom
over reaksjons- og avdrivnings-sonen tilført sammen, eventuelt
til forskjellige høydenivåer i reaksjonssonen. Det er herved
hensiktsmessig å anvende en ejektor som drives med ammoniakk,
karbondioksyd eller en ammoniumkarbamatholdig løsning.

Oppfinnelsen skal nærmere anskueliggjøres ved hjelp av en tegning.

Den med A betegnede reaktor-avdrivnings-kombinasjon består av
5 en loddrett anordnet sylinderformet beholder 1, hvori flere rør
2, som også er anordnet vertikalt, er innebygget. Disse rør
2 er ved sine nedre ender fastgjort i rørplaten 3. Mantel-
rommet 4 omkring røret 2 står i den øvre delen i åpen forbindelse
med rörenes indre da det ikke finnes noen avsluttende øvre
10 rørplate. Etter ønske kan man i mantelrommet 4 anordne separate,
horisontale ledeplater 5. Til mantelrommet 4 er det tilkoblet
en tilførselsledning 6 for en gassformig reaksjonsblanding
såvel som en slik ledning 7 for en karbamatløsning som skal føres til-
bake. Rommet under rørplaten 3 står via en ledning 8 i forbin-
15 delse med karbondioksyd-kompressor 9, som gjennom ledning 10
tilføres ny karbondioksyd samt via den med en reduserings-
ventil 12 forsynte ledning 11 med lavtrykkstrinnet B. Dette
lavtrykkstrinn består av rektifiseringskolonne 13, oppvarmer
14 og gass-væske-separator 15, hvilke anordninger er gjensidig
20 forbundet med hverandre gjennom ledningene 16, 17 og 18.
Gass-væske-separator 15 er tilsluttet væske-utløpsledning
19, rektifiseringskolonnen 13 står i forbindelse via gassut-
løpsledning 20 med kondensatoren 21, som er forsynt med kjøle-
elementer 22 og tilførselsledning 23 for en erholdt væske fra
25 et ytterligere trinn.

Rommet over rørene 2 i reaktor-avdrivnings-kombinasjonen A
er tilsluttet til en gassutløpsledning 24, som forgrener seg
i ledningene 25 og 26. Ledning 25 går til ejektoren 27, som
30 er tilsluttet til ammoniakkledning 28, i hvilken eventuelt en
NH₃-oppvarmer 29 er innebygget. Ledninger 26 fører til vaske-
kolonnen, som via ledning 7 er forbundet med mantelrommet 4
i reaktor-avdrivnings-kombinasjonen A, og som videre via ledning
31 og pumpen 32 er tilsluttet kondensatoren 21. Vaskekolonnen
35 inneholder kjøleelementer 33, og oppviser en gass-utløps-
ledning 34 med innebygget reduseringsventil 35 og, hvis nødven-
dig, en ledning 36 for tilførsel av ammoniakk.

Ved hjelp av den ovenfor beskrevne anordning kan fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen gjennomføres på følgende måte: Nede i det som reaksjonssone planlagte mantelrommet 4 i reaktor-avdriver-kombinasjonen A tilføres gjennom ledningen 6 en gassblanding, som i alt vesentlig består av NH_3 og CO_2 , og som samtidig også inneholder vanndamp og inert-stoffer, og gjennom ledningen 7 tilføres en karbamatløsning. Temperaturen i reaksjonssonen holdes på verdier mellom f.eks. 210 og 220°C. Brutto- NH_3/CO_2 -molforholdet i den i mantelrommet nærværende gass-væske-blandingen (dvs. forholdet av såvel fritt som bundet NH_3 og CO_2) innstilles f.eks. på 3,5. Trykket i reaktor-avdriver-enheten ligger f.eks. mellom 300 og 320 atm. I mantelrommet kondenserer en del av NH_3 og CO_2 til karbamat, hvorved en viss varmemengde frigjøres. Det erholdte karbamat omsettes ved dehydratisering under utnyttelse av en del av den frigjorte karbamatdannelsesvarmen til urea. Ved de derved erholdte høye temperaturer og trykk er reaksjonshastigheten markant høyere enn under de hittil vanlige reaksjonsbetingelser. Reaksjonssonens volum, dvs. mantelrommet 4, kan følgelig gjøres mindre. Ved at karbamat- og urea-dannelsen finner sted i gass-væske-blandingen, så stiger denne under nærvær av ledeplater 5 flere ganger omtrent horisontalt opp og strømmende langsmed rørene 2 til den øvre enden av rørene, hvoretter i det over disse liggende rom størstedelen av de fremdeles nærværende gassformige bestanddelene skiller seg fra synteseløsningen. Synteseløsningen strømmer over i rørene 2 via ikke inntegnede fordelingsanordninger, som bevirker at løsningen strømmer nedover i form av et tynnt sjikt på rørenes innervegg. Synteseløsningen befinner seg derved i motstrøm med gassformig CO_2 , som tjener som avdrivningsgass, og som tilføres gjennom ledningen 8 etter at den i kompressor 9 er brakt opp til det nødvendige trykk. Under denne avdrivningsprosess vil den største delen av det karbamatet som ikke er omsatt i urea spaltes i NH_3 og CO_2 . Den for denne spaltning nødvendige varme kommer utelukkende fra gass-væske-blandingen i mantelrommet.

For dette formål står den del av karbamatdannelsesvarmen til disposisjon som ikke er forbrukt ved omsetningen av karbamat i urea. Reaksjonssonens volum kan, som allerede nevnt, holdes relativt liten, men følgelig er rommet, som står til disposisjon for anordning av varmeutvekslende overflater, likeledes lite. Dessuten blir, foruten varmen i de gjennom ledningene 6 og 7 strømmende produkter, ingen ytterligere varme tilført utenfra, og man utnytter bare det i mantelrom 4 nærværende varmeoverskudd. På grunn av dette er det nødvendig med en optimal varmeovergang gjennom veggene til rørene 2. Dette oppnås ved at man tilfører en del av den i rommet over avdrivningsrørene 2 fraskilte gassblanding, som består av ikke-omsatt NH_3 , CO_2 , H_2O og inertstoffer, gjennom ledningene 24 og 25, ejektoren 27 og ledningen 6, til den nedre delen i reaksjonssonen i mantelrom 4. Ved hjelp av denne gassblanding oppnås en intensiv varmeovergang fra gass-væske-blandingen til veggene til rørene 2. For at man med henblikk på en optimal varmeovergang bestandig har til disposisjon en tilstrekkelig mengde gassblanding, så blir oppholdstiden til gassblandingen i mantelrom 4 valgt slik at ikke all den gjennom ledning 6 tilførte CO_2 omsettes i karbamat, men slik at en del av denne i likhet med ikke-omsatt NH_3 innkommer i gassformig tilstand til rommet over rørene 2. Denne CO_2 - og NH_3 -mengde blir deretter likeledes tildels tilbakeført til reaksjonssonen til mantelrommet 4.

Ejektoren 27 kan eventuelt drives med CO_2 eller en tilbakeført karbamatløsning. I stedet for en ejetor kan for sirkulasjon av gassblandingen selvfølgelig også en roterende kompressor benyttes. Den tilbakeførte gassmengden påvirker varmetransporten og således varmebalansen til reaktor-avdriver-kombinasjonen A, omsetningsgraden i reaksjonssonen og avdrivningsprosessens effekt. Med hensyn til dette er det ønskelig å regulere gassblandingsmengden, som blir tilbakeført gjennom ledningen 25 til reaksjonssonen, i avhengighet av temperatur eller sammensetningen av den etter avrivningsprosessen gjennom ledningen 11 utstrømmende synteseløsning. Den del av gassblandingen som ikke føres tilbake til mantelrom 4 i reaktor-avdriver-enheten A forlater rommet oventil i

reaktor-avdriver-enheten, går gjennom ledningen 26 til vaskekolonnen 30 hvor de gassformige inertstoffene utskilles fra systemet. I denne kolonne blir de i gassblandingen forekommende NH_3 - og CO_2 -mengder ved hjelp av absorpsjon gjenvunnet i en fortynnet karbamatløsning under dannelse av en sterk konsentrert karbamatløsning som kommer inn gjennom ledningen 7 nedentil i mantelrommet 4 til reaktor-avdriver-kombinasjonen. Vaskekolonnen 30 kan oppstilles på en slik høyde at den erholdte løsning under påvirkning av det hydrostatiske trykket strømmer til mantelrommet 4. Anvendelse av en karbamatpumpe, som på grunn av erosjon og korrosjon medfører høye vedlikeholdskostnader, er overflødig i dette tilfelle. Den i vaskekolonnen 30 ikke absorberte og kondenserte del av gassblandingen, hvilken del i alt vesentlig består av inert-komponenter, slippes ut gjennom ledningen 34 ved hjelp av reduseringsventil 35.

Den i vaskekolonnen 30 til disposisjon stående absorpsjonsvarme bortføres i det minste delvis via kjøleelementene 33 gjennom hvilke kjølevann eller en væske, som skal oppvarmes og ytterligere bearbeides, strømmer. Denne varme kan imidlertid også utnyttes til produksjon av lavtrykkdamp, som kan anvendes noe annet sted i prosessen. For at temperaturen i vaskekolonnen 30 skal være så høy som mulig kan en del av den for urea-syntesen nødvendige mengde NH_3 tilføres kolonnen i flytende tilstand via ledningen 36.

Størrelsen av den bortførte varmemengden kan reguleres ved hjelp av den gjennom kjøleelementene strømmende kjølemiddelmengde. På denne måte er også temperaturen i mantelrom 4 innstillbar, da den ikke via kjøleelementene 33 bortførte del av absorpsjonsvarmen transporteres med den gjennom ledning 7 strømmende karbamatløsning til mantelrommet 4. Dette gir en ytterligere mulighet for regulering av varmemengden i reaktor-avdriver-kombinasjonen og da i avhengighet av temperaturen og sammensetningen til den avdrevne synteseløsningen. Det er også mulig å styre temperaturen i mantelrommet 4 ved regulering av temperaturen til den gjennom ledningen 6 tilførte ferske NH_3 -mengden. Reguleringsområdet

er i nærværende tilfelle imidlertid begrenset da store variasjoner i NH_3 -temperaturen påvirker virkningen til ejektoren 27. Det er imidlertid her mulig med en viss korrigering ved at man tilfører en regulerbar del av NH_3 over en shuntledning forbi ejektoren 27 direkte til reaksjonssonen. Den avdrevne synteseløsningen, som ennå inneholder mindre mengder karbamat og løst NH_3 , bortføres gjennom ledningen 11 fra reaktor-avdriver-enheten A for å redusere trykket i reduseringsventilen 12 til et trykk på 2 - 5 atm. Den trykkreduserte løsningen innkommer øverst i rektifiseringskolonnen 13 til lavtrykkstrinnet B. Den ved ekspansjonen frigjorte gassblandingen, bestående av NH_3 , CO_2 og H_2O , bortføres med den i lavtrykkstrinnet ytterligere avskilte gassen gjennom ledningen 20. Den gjenværende urea-løsningen innkommer gjennom ledningen 16 til oppvarmeren 14, hvor det ennå nærværende karbamatet spaltes. Den derved dannede gassblandingen skilles i gass-væske-separatoren 15 fra væsken, og tilføres gjennom ledningen 18 til den nedre del av rektifiseringskolonne 13, hvor gassen stiger opp i motstrøm til den løsning som skal rektifiseres. Fra gass-væske-separator 15 bortføres en vandig urealøsning som nå nesten ikke inneholder karbamat. Denne strømmer gjennom ledningen 19 til sluttbearbeidelsestrinnet, hvor den blir bearbeidet til en konsentrert eller vannfri urealøsning, ureakrystaller eller urea-prills.

Den i lavtrykkstrinnet B avskilte blanding, bestående av gassformig NH_3 , CO_2 og H_2O tilføres gjennom ledningen 20 til lavtrykks-karbamat-kondensator 21, hvor det under samtidig tilførsel av den ved sluttbearbeidelsestrinnet gjennom ledning 23 tilbakeførte vandige løsningen dannes en fortynnet karbamat-løsning. Kondensasjonsvarmen bortføres ved hjelp av et gjennom kjøleelementene 22 strømmende kjølemiddel. Den således erholdte løsning bringes ved hjelp av pumpen 32 til syntesetrykk og innkommer gjennom ledningen 31 til vaskekolonnen 30, hvor den benyttes som absorpsjonsvæske.

Oppfinnelsen begrenser seg ikke til den oven beskrevne utførelsesform. Således kan man anvende en reaktor-avdriver-enhet hvor man i stedet for rør anvender parallelt anordnede

plater som varmeutvekslingsselementer. Det er også mulig hver for seg å fange opp eller tilbakeføre de i reaksjons-sonen ikke-omsatte gasser og den fra avdrivningssonen kommende gassblanding.

EKSEMPEL

Ved hjelp av den beskrevne fremgangsmåte ifølge vedlagte skjema tilføres for en produksjon på 1000 t urea pr. dag gjennom ledning 28 23,610 kg NH_3 pr. time under et trykk på 370 kg/cm^2 og en temperatur for tilførsel til ejektoren 27 på 40°C . Den nødvendige karbondioksydmengde, nemlig 30.555 kg/h , komprimeres i kompressor 9 til trykket, hvorved syntesen av karbamat og urea gjennomføres, altså 320 kg/cm^2 , samt tilført avdrivningssonen. Temperaturen i den øvre delen av reaktor-avdriver-kombinasjonen A er 220°C . Fra reaksjons-sonen bortføres en viss mengde ikke-omsatt gass, som beløper seg til 26 vekts-% av den fra avdrivningssonen bortledede gassmengde. I reaksjonssonen står en netto-varmemengde på $7,5 \times 10^6 \text{ kcal/h}$ til disposisjon, hvilken varmemengde overføres via veggene til rørene 2 på den nedoverstrømmende synteseløsning, og som utnyttes for spaltningen av karbamat og fordampning av NH_3 og CO_2 . Det tilføres ingen ytterligere varmemengde. Den avdrevne urealøsningen, som bortføres gjennom ledningen 11 fra reaktor-avdriver-enheten A, trykkreduseres i reduseringsventil 12 til et trykk på 3 kg/cm^2 .

Sammensetningen av de forskjellige produktstrømmene er sammen med de tilsvarende temperaturer og trykk anført i etterfølgende tabell. For enkelthets skyld blir lavtrykkstrinnet betraktet som en enhet, og man begrenser seg til å nevne de grunnleggende data for den innkommende produktstrøm 11 og de avgående produktstrømmene 19 og 20.

Vaskekolonnen 30 tilføres ingen NH_3 . Den via kjøleelementene 33 bortførte varmemengden er $3,0 \times 10^6 \text{ kcal/h}$.

Produktströmmar (i kg/h)

Ström nr.	6	7	8	11	19	20	23	24	25	26	28	31	34
Komponenter													
NH ₃	60.250	15.445		7.870	760	7.110	930	44.215	36.640	7.575	23.610	8.040	170
CO ₂	38.695	17.260	30.555	9.260	305	8.955	485	46.695	38.695	8.000		9.440	180
Urea				41.665	41.665								
H ₂ O	2.515	9.930		21.910	18.110	3.800	5.610	3.035	2.515	520		9.410	
Inert	1.280		265					1.545	1.280	265			265
Total	102.740	42.635	30.820	80.705	60.840	19.865	7.025	95.490	79.130	16.360	23.610	26.890	615
Temp. °C.	197	172	75	180	135	115	70	220	220	220	40	77	172
Tryck kg/cm ²	320	320	320	320	3	3	3	320	320	320	370	320	320

149812

149812

10

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved fremstilling av urea ved å omsette i en reaksjonssone ammoniakk og karbondioksyd til ammoniumkarbamat som deretter delvis omsettes til urea og deretter i en avdrivningssone, i form av loddrette rør som er omgitt av reaksjonssonen, spalte en del av ammoniumkarbamatet som er tilstede i synteseoppløsningen ved et trykk som i det vesentlige tilsvarer trykket i reaksjonssonen, innføring av gassformig karbondioksyd i den nedre del av avdrivningssonen og bortføre den dannede gassblanding fra den øvre del av avdrivningssonen, k a r a k t e r i s e r t v e d at man
 - a) i reaksjonssonen holder en temperatur på 210 - 245°C,
 - b) opprettholder et trykk i reaksjonssonen på 250 - 600 kp/cm²,
 - c) innstiller brutto NH₃/CO₂-molforholdet i reaksjonssonens væskefase til 2,5 - 8,
 - d) føre synteseoppløsningen i form av et tynt skikt langs innerveggen av avdrivningssonen,
 - e) innføre gassblandingen, som utføres av avdrivningssonen, i det minste delvis inn i den nedre del av reaksjonssonen og
 - f) at man fra reaksjonssonens topp utfører en ikke omsatt blanding av ammoniakk, karbondioksyd og inerte gasser og at en mengde av denne blanding, tilsvarende 10 - 50 vekt-% av gassblandingen som utføres fra avdrivningssonen, tilbakeføres til et lavere nivå i reaksjonssonen.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at man innstiller temperaturen i reaksjonssonen mellom 215 og 230°C.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at man blander i det minste den del av gassblandingen, som skal tilbakeføres, og som avgår fra reaksjonssonen, med den fra avdrivningssonen bortførte gassblanding før denne blanding tilbakeføres til reaksjonssonen.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 2 eller 3, k a r a k - t e r i s e r t v e d at gassen, som skal tilbakeføres, tilføres reaksjonssonen, på forskjellige høydenivåer.
5. Fremgangsmåte ifølge ett av kravene 1 - 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at man tilfører gassen, som skal tilbakeføres til reaksjonssonen ved hjelp av en med ammoniakk, karbondioksyd eller en ammoniumkarbamatholdig løsning drevet ejetor.
6. Fremgangsmåte ifølge ett av kravene 1 - 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at man regulerer mengden av gassblandingen, som skal tilbakeføres avhengig av temperaturen eller sammensetningen til den avdrevne synteseløsningen.
7. Fremgangsmåte ifølge ett av kravene 1 - 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at man tilfører den tilbakeførte del av gassblandingen som avgår fra reaksjons- og avdrivningssonen til den vaskesonen hvor ammoniakk og karbondioksyd absorberes i en væske under fjerning av en varmemengde, som innstilles avhengig av temperaturen eller sammensetningen til den avdrevne synteseløsningen.

149812

