

ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102008901688212A1

Publication Date

20100618

Applicant

EUROTECNICA MELAMINE, LUXEMBURG ZWEIGNIEDERLASSUNG IN ITTIGEN

Title

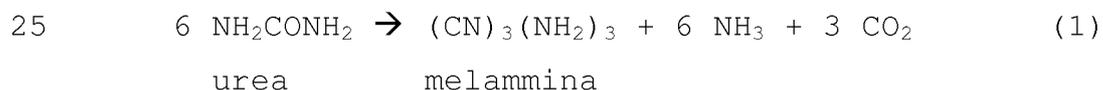
PROCEDIMENTO PER RICICLARE A UN IMPIANTO UREA UNA CORRENTE
DI OFF-GAS PRODOTTI IN UN IMPIANTO MELAMMINA

Procedimento per riciclare a un impianto urea una corrente di off-gas prodotti in un impianto melammina.

5 La presente invenzione riguarda un procedimento per riciclare a un impianto urea una corrente di off-gas prodotti in un impianto melammina.

 Più precisamente, la presente invenzione concerne il trattamento degli off-gas umidi prodotti in un
10 impianto di produzione di melammina da urea (nel prosieguo indicato come impianto melammina) allo scopo di rendere più conveniente, sia dal punto di vista energetico sia dal punto di vista economico, il recupero del loro contenuto, essenzialmente costituito
15 da ammoniaca e anidride carbonica.

 La produzione della melammina dall'urea viene effettuata ad alta temperatura e in presenza di quantità di NH₃ più o meno elevate, appositamente immesse nella zona di reazione, sia a bassa pressione,
20 in presenza di un opportuno catalizzatore, sia ad alta pressione, in assenza di catalizzatore. In entrambi i casi la trasformazione dell'urea in melammina avviene secondo la reazione globale(1):



 Dalla stechiometria della reazione (1) si evince che il 50%, in moli, dell'urea alimentata al processo
30 di sintesi della melammina viene trasformata in NH₃ e CO₂. Conseguentemente nell'effluente in uscita dal

reattore di sintesi sono presenti NH_3 e CO_2 in quantità pari ad almeno 1,86 kg per kg di melammina prodotta.

Questi co-prodotti, presenti essenzialmente come fase gassosa, devono essere recuperati in
5 considerazione soprattutto dell'elevato contenuto di ammoniaca presente, derivante sia dall'ammoniaca alimentata al reattore di sintesi insieme all'urea sia dall'ammoniaca generata dalla conversione dell'urea in melammina, come evidenziato dalla reazione (1). Il
10 recupero dell' NH_3 e della CO_2 viene effettuato riciclando una massa gassosa che li contiene (denominata nel suo insieme con il termine "off-gas") ad un impianto di produzione dell'urea (indicato nella presente domanda come impianto urea) associato
15 all'impianto melammina, e permettendone così l'immediato riutilizzo con (ri)trasformazione in urea.

La ritrasformazione degli off-gas in urea può avvenire in un apposito impianto annesso alla linea di produzione della melammina (impianto urea dedicato)
20 oppure, più semplicemente, riciclando gli off-gas all'impianto urea adiacente che ha fornito l'urea per la produzione della melammina.

La prima soluzione (riciclo ad un impianto urea dedicato) ha il vantaggio di consentire la collocazione
25 dell'impianto melammina in qualsiasi area produttiva, non essendo vincolato ad essere posizionato in prossimità dell'impianto di produzione dell'urea. Questa soluzione ha, però, lo svantaggio economicamente rilevante della ridotta scala di produzione
30 dell'impianto urea dedicato.

La seconda soluzione (riciclo all'impianto adiacente fornitore dell'urea all'impianto melammina),

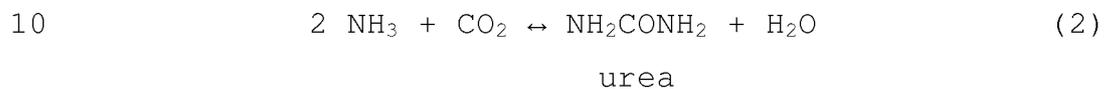
invece, pur limitando la libertà di scelta dell'area in cui collocare l'impianto melammina, che deve essere necessariamente nelle vicinanze dell'impianto di produzione dell'urea, ha il vantaggio di contenere il
5 costo della ritrasformazione dei due co-prodotti NH_3 e CO_2 in urea.

Entrambe le suddette soluzioni, tuttavia, presentano lo svantaggio che, nella maggioranza degli impianti di produzione della melammina, gli off-gas
10 resi disponibili ai limiti di batteria sono accompagnati da rilevanti quantitativi di vapore acqueo provenienti dal ciclo di raccolta e purificazione della melammina, ciclo che avviene appunto in soluzione acquosa.

15 Infatti nella maggior parte degli impianti di produzione di melammina, sia quelli operanti ad alta pressione sia quelli operanti a bassa pressione, l'effluente del reattore di sintesi è inviato ad una colonna di quench, posta immediatamente a valle della
20 sezione di reazione, per il recupero totale della melammina. Nella colonna di quench l'effluente uscente dal reattore di sintesi viene posto in contatto con una soluzione acquosa con conseguente formazione di una corrente liquida acquosa contenente la melammina,
25 uscente dal fondo, e di una corrente gassosa di NH_3 e CO_2 satura in acqua (off-gas umidi) uscente dalla testa. La corrente liquida acquosa, contenente tutta la melammina prodotta in reazione, viene inviata ai successivi stadi di separazione e purificazione della
30 melammina, mentre la corrente degli off-gas umidi viene inviata ad un impianto urea per il recupero dell' NH_3 e della CO_2 in essa contenute.

La concentrazione di acqua negli off-gas umidi dipende dalle condizioni di esercizio (pressione e temperatura) della colonna di quench. Essa ammonta ad almeno il 10% in peso rispetto al peso totale degli off-gas, ma può arrivare ad essere oltre il 50% in peso.

La sintesi dell'urea avviene secondo la reazione di equilibrio (2):



La reazione (2) è caratterizzata da percentuali di conversione relativamente modeste, dell'ordine del 60%, pur operando a condizioni di temperatura e pressione piuttosto severe. Generalmente, la reazione (2) è condotta ad una temperatura compresa nell'intervallo 160-220°C e ad una pressione di 130-300 bar. Poiché l'acqua è uno dei prodotti della reazione di sintesi (2), il contenuto in acqua in tutto l'impianto, ed in particolare nell'alimentazione al reattore, va accuratamente controllato al fine di ottenere le condizioni ottimali di conversione e di capacità produttiva. È quindi evidente che tanto maggiore è la concentrazione del vapor d'acqua negli off-gas umidi riciclati all'impianto urea, tanto maggiori saranno i consumi energetici specifici del processo, finalizzati all'ottenimento di dette condizioni ottimali.

In definitiva, a parità di altre condizioni, la presenza dell'acqua nella corrente degli off-gas umidi provenienti dall'impianto melamina rende meno efficiente il processo di sintesi dell'urea,

comportando un non trascurabile innalzamento del suo costo di produzione.

Risulta quindi evidente la convenienza a sottoporre la corrente degli off-gas umidi ad opportuni
5 trattamenti per minimizzare la quantità di acqua riciclata all'impianto urea.

Secondo un procedimento noto dallo stato della tecnica (brevetto US 7,074,958) per riciclare all'impianto urea la corrente di off-gas umidi
10 (contenente NH_3 , CO_2 e vapore d'acqua) generata dall'impianto melammina, detta corrente viene condensata e assorbita in una corrente acquosa proveniente dallo stesso impianto urea (in particolare questa corrente acquosa è una parte della corrente
15 acquosa ammoniacale proveniente dagli evaporatori sotto vuoto impiegati nella concentrazione finale dell'urea), generando una corrente acquosa di carbammato e ammoniaca. Il carbammato contenuto nella corrente acquosa viene successivamente decomposto in un apposito
20 decompositore, originando una corrente gassosa (costituita da NH_3 , CO_2 e vapore d'acqua) ed una corrente liquida (soluzione acquosa ammoniacale diluita). Entrambe le correnti sono riciclate all'impianto urea ed immesse nel processo di sintesi
25 dell'urea in due punti diversi.

Il trattamento descritto in US 7,074,958, è, però, caratterizzato da elevati costi di investimento e di esercizio (elevati consumi di vapore). Infatti esso comporta l'impiego, nell'impianto melammina, di almeno
30 due nuove colonne di trattamento (il condensatore/assorbitore ed il decompositore) operanti a pressioni relativamente elevate e che richiedono l'utilizzo sia

di materiali di costruzione di elevata qualità sia di vapore ad alta pressione. L'uso di elevate quantità di vapore ad alta pressione comporta un incremento significativo dei costi di produzione della melammina.

5 Inoltre il trattamento descritto in US 7,074,958 non risolve completamente il problema dell'impatto negativo del riciclo delle notevoli quantità di acqua che accompagnano gli off-gas, come ammette lo stesso documento alla colonna 5, righe 15-18:

10 "Ancora un altro vantaggio del presente processo è dato dal fatto che i vapori contenenti ammoniaca ed anidride carbonica ottenuti dal trattamento degli off-gas secondo l'invenzione e riciclati allo stadio di sintesi dell'urea sono poveri in acqua, a grande
15 vantaggio della resa di conversione dell'urea".

Ossia si afferma che i danni arrecati dall'acqua presenti negli off-gas sono attenuati, non eliminati.

20 Scopo della presente invenzione è quello di superare gli inconvenienti evidenziati dallo stato della tecnica.

È quindi oggetto della presente invenzione un procedimento per riciclare ad un impianto urea una corrente di off-gas umidi prodotti in un impianto melammina, tale procedimento comprendendo le seguenti
25 fasi operative:

a) prelevare una corrente acquosa di carbammato da un impianto urea e suddividerla in una prima ed una seconda aliquota;

30 b) sottoporre la prima aliquota della corrente acquosa di carbammato uscente dalla fase a) ad un processo di strippaggio, con formazione di una corrente di vapore di testa comprendente ammoniaca e anidride

carbonica derivanti dalla decomposizione del carbammato e una corrente acquosa di fondo;

c) condensare una corrente contenente la corrente di vapore di testa proveniente dalla fase b), una
5 corrente di off-gas umidi, contenente ammoniaca, anidride carbonica e acqua prodotta dall'impianto melammina e la seconda aliquota della corrente acquosa di carbammato uscente dalla fase a) con formazione di una corrente acquosa di carbammato arricchita,
10 comprendente l'ammoniaca e l'anidride carbonica presenti negli off-gas umidi;

d) riciclare la corrente acquosa di carbammato arricchita ottenuta nella fase c) all'impianto urea;

detto procedimento prevedendo che la prima
15 aliquota della corrente acquosa di carbammato abbia un contenuto di acqua tale da produrre nella fase b) una corrente acquosa di fondo contenente una quantità di acqua non inferiore alla quantità di acqua contenuta nella corrente di off-gas umidi.

20 La corrente acquosa di fondo uscente dalla colonna di strippaggio all'interno della quale è condotta la fase b), contiene quantità trascurabili di NH_3 e CO_2 derivanti dalla decomposizione del carbammato, che vengono recuperate riciclando detta corrente acquosa di
25 fondo all'impianto melammina.

Il procedimento secondo la presente invenzione, attuato secondo le fasi operative a) - d), consente quindi, attraverso il prelievo dall'impianto urea di una corrente liquida acquosa di carbammato, di
30 riciclare al medesimo impianto urea una corrente di carbammato arricchita dell'ammoniaca e dell'anidride carbonica contenute negli off-gas umidi provenienti

dall'impianto melammina, senza aumentare la quantità di acqua che viene restituita al medesimo impianto urea, cioè mantenendo nella corrente restituita la stessa quantità di acqua presente nella corrente di carbammato prelevata.

Pertanto, il suddetto procedimento permette di recuperare l'ammoniaca e l'anidride carbonica contenute negli off-gas umidi dell'impianto melammina, alimentando ad una colonna di stripping una aliquota di una corrente acquosa di carbammato avente un contenuto di acqua convenientemente superiore a quello dell'acqua contenuta negli off-gas stessi.

La corrente di carbammato arricchita comprendente l'ammoniaca e l'anidride carbonica presente negli off-gas umidi ottenuta nella fase c) (di seguito indicata anche come "corrente di carbammato arricchita") è una corrente liquida acquosa avente una concentrazione di carbammato superiore a quella della corrente acquosa prelevata dall'impianto urea nella fase a). L'aumento della concentrazione di carbammato è dovuto al fatto che la corrente acquosa di fondo uscente dalla colonna di stripping contiene una quantità di acqua non inferiore alla quantità di acqua presente nella corrente di off-gas umidi proveniente dall'impianto melammina.

La corrente che è sottoposta a condensazione nella fase c), contenente la corrente di vapore di testa proveniente dalla fase b), la corrente di off-gas umidi prodotta dall'impianto melammina e la seconda aliquota della corrente acquosa di carbammato uscente dalla fase a), è ottenuta per miscelazione di tali correnti in un ordine qualsiasi.

Secondo una prima forma di realizzazione del procedimento secondo la presente invenzione, la corrente sottoposta a condensazione nella fase c), è ottenuta:

5 I) per miscelazione della corrente di off-gas umidi proveniente dall'impianto melamina con la corrente di vapore di testa uscente dalla colonna di stripping, e

10 II) la corrente così ottenuta in I) è quindi riunita con la parte rimanente (seconda aliquota) della corrente di carbammato proveniente dall'impianto urea e non sottoposta a stripping nella fase b).

In una seconda forma di realizzazione del procedimento secondo la presente invenzione, la
15 corrente sottoposta a condensazione nella fase c), è ottenuta:

I) per miscelazione della corrente di vapore di testa proveniente dalla fase a) con la parte rimanente (seconda aliquota) della corrente di carbammato
20 proveniente dall'impianto urea e non sottoposta a stripping nella fase b) e

25 II) la corrente così ottenuta in I) è riunita alla corrente di off-gas umidi contenente ammoniaca, anidride carbonica e acqua proveniente dall'impianto melamina.

Per comprendere meglio le caratteristiche della presente invenzione nella descrizione che segue si farà riferimento alle seguenti figure:

30 - Figura 1: schema semplificato di una prima forma di attuazione del procedimento secondo la presente invenzione;

- Figura 2: schema semplificato di una seconda

forma di attuazione del procedimento secondo la presente invenzione.

In accordo con la Figura 1, la corrente acquosa di carbammato impiegata nel procedimento oggetto della presente invenzione è prelevata (corrente 4) da un impianto urea (IU) adiacente ad un impianto di produzione di melammina (IM) e successivamente suddivisa in due aliquote (fase a)). Una prima aliquota (corrente 5) è alimentata ad una colonna (CS), dove è sottoposta ad un processo di strippaggio (fase b)). La corrente 5 sottoposta a strippaggio nella colonna CS contiene una quantità di acqua superiore alla quantità di acqua presente nella corrente di off-gas umidi la prodotta dall'impianto melammina IM. Il calore necessario per la decomposizione del carbammato e per lo strippaggio dell' NH_3 e della CO_2 risultanti è fornito in un apposito ribollitore R posto sul fondo della colonna CS. Il processo di strippaggio origina una corrente di vapore di testa 6 contenente la maggior parte dell'ammoniaca e dell'anidride carbonica derivanti dalla decomposizione del carbammato in essa contenuto. Dal fondo della colonna di strippaggio CS esce, invece, una corrente acquosa di fondo 8 contenente solo quantità molto piccole (irrilevanti) di ammoniaca e anidride carbonica. La corrente acquosa di fondo 8 è riciclata all'impianto di produzione di melammina da cui proviene la corrente di off-gas umidi 1a. Preferibilmente, la corrente 8 è riciclata come soluzione di lavaggio alla colonna di quench dell'impianto melammina.

Prima di essere miscelata alla corrente di vapore di testa 6 della colonna di strippaggio CS, la corrente

la di off-gas umidi può essere inviata ad uno scambiatore di calore (SC) per il recupero di una parte del calore in essa contenuto. Vantaggiosamente, lo scambio termico può avvenire con la corrente di urea
5 acquosa (corrente 2) che normalmente alimenta l'impianto di produzione di melammina (corrente 3).

La corrente 1b di off-gas uscente dallo scambiatore di calore SC è unita alla corrente di vapore di testa 6 uscente dalla colonna di stripping
10 CS, formando la corrente 1c. Successivamente, la corrente 1c è unita alla seconda aliquota della corrente acquosa di carbammato che non è stata trattata nella colonna di stripping CS (corrente 7).

La miscelazione delle correnti 1b, 6 e 7 può
15 avvenire anche in ordine differente rispetto a quello illustrato nella Figura 1.

La corrente 9 ottenuta per miscelazione delle correnti 1c e 7 viene condensata in un condensatore C (fase c)). Dal condensatore esce una corrente acquosa
20 10 di carbammato arricchita contenente anche l'ammoniaca e l'anidride carbonica presenti negli off-gas umidi (corrente 1a) provenienti dall'impianto di produzione di melammina IM. La corrente 10 viene, infine, riciclata all'impianto urea (fase d)).

25 Nella corrente 10 il carbammato è presente in concentrazione superiore a quella del carbammato nella corrente acquosa proveniente dall'impianto di produzione di urea (corrente 4).

30 Il risultato finale del procedimento secondo la presente invenzione nella forma di realizzazione descritta nella Figura 1 è, quindi, quello di recuperare l'ammoniaca e l'anidride carbonica

contenute nella corrente di off-gas, uscenti dall'impianto di produzione di melammina IM, addizionandoli ad una corrente di carbammato proveniente dall'impianto urea IU adiacente e restituendo la corrente così ottenuta al medesimo impianto urea senza che tale operazione comporti un aumento della quantità di acqua restituita rispetto alla quantità di acqua prelevata.

Con riferimento alla Figura 2 è illustrata una ulteriore forma di attuazione preferita del procedimento secondo la presente invenzione che consente di ridurre il consumo di vapore nella fase di strippaggio (fase operativa b)).

In accordo con la Figura 2, la corrente acquosa di carbammato 16 prelevata dall'impianto urea è suddivisa in due aliquote (fase a)). Una prima aliquota (corrente 17) è alimentata alla colonna di strippaggio CS, dove è sottoposta ad un processo di strippaggio (fase b)). La quantità di corrente 16 sottoposta a strippaggio nella colonna CS contiene una quantità di acqua superiore a quella presente nella corrente di off-gas umidi 11c prodotta dall'impianto melammina IM e trattata in uno scambiatore di calore SC e in un separatore di fasi gas/liquido SF.

Il processo di strippaggio origina la corrente di vapore di testa 18 contenente la maggior parte dell'ammoniaca e dell'anidride carbonica derivanti dalla decomposizione del carbammato in essa contenuto. Dal fondo della colonna di strippaggio CS esce, invece, una corrente acquosa di fondo 20 contenente solo quantità molto piccole (irrilevanti) di ammoniaca e anidride carbonica. Come nella forma di attuazione

illustrata nella Figura 1, la corrente di fondo della colonna di stripping CS (corrente 20) è riciclata all'impianto di produzione di melamina da cui proviene la corrente di off-gas umidi 11a. Preferibilmente, la
5 corrente 20 è riciclata come soluzione di lavaggio alla colonna di quench dell'impianto melamina.

Nella forma di realizzazione illustrata nella Figura 2, la corrente gassosa 11a di off-gas umidi proveniente dall'impianto di produzione di melamina IM
10 viene dapprima raffreddata in uno scambiatore di calore SC e poi sottoposta ad una separazione di fasi. Vantaggiosamente, il raffreddamento può avvenire per scambio termico, in un apposito dispositivo, con la corrente 12 di urea acquosa proveniente dall'impianto
15 urea e che normalmente alimenta l'impianto di produzione di melamina (corrente 13), ottenendo così un parziale recupero di calore.

La corrente di off-gas umidi raffreddata 11b viene, quindi, inviata ad un separatore di fasi
20 gas/liquido SF in cui si separano una fase liquida (corrente acquosa 14), satura in ammoniaca e anidride carbonica, ed una fase gassosa (corrente di off-gas umidi 11c) contenente ammoniaca, anidride carbonica e vapore acqueo, quest'ultimo in quantità ridotta
25 rispetto a quello della corrente 11b entrante nel separatore SF. La corrente acquosa liquida 14 uscente dal separatore di fasi SF è riciclata all'impianto melamina.

La corrente 11c di off-gas umidi uscente dal
30 separatore di fasi è poi unita alla corrente di vapore di testa 18 uscente dalla colonna di stripping CS, formando la corrente 11d. Successivamente, la corrente

11d è unita alla seconda aliquota della corrente acquosa di carbammato, che non è stata trattata nella colonna di stripping CS, proveniente dall'impianto di produzione di urea (corrente 19).

5 La corrente 21 ottenuta per miscelazione delle correnti 11d e 19 viene condensata in un condensatore C (fase c)), ottenendo la corrente acquosa di carbammato arricchita 22 contenente anche l'ammoniaca e l'anidride carbonica presenti negli off-gas umidi (corrente 11c)
10 provenienti dall'impianto di produzione di melamina attraverso lo scambiatore di calore SC ed il separatore di fasi SF. Nella corrente 22 il carbammato è presente in concentrazione superiore a quella del carbammato nella corrente acquosa proveniente dall'impianto di
15 produzione di urea (corrente 16). La corrente 22 viene, infine, riciclata all'impianto urea (fase d)).

 Anche in questa seconda forma di realizzazione del procedimento secondo la presente invenzione il risultato finale è quello di recuperare l'ammoniaca e
20 l'anidride carbonica contenute nella corrente di off-gas umidi uscente dal separatore di fasi SF, addizionandoli ad una corrente di carbammato proveniente dall'impianto urea IU adiacente, e restituendo la corrente così ottenuta al medesimo
25 impianto urea senza che tale operazione comporti un aumento della quantità di acqua restituita rispetto a quella prelevata.

 Poiché il trattamento nel separatore di fasi SF riduce il contenuto di acqua (vapore) della corrente di
30 off-gas umidi 11c da riciclare all'impianto urea, sarà conseguentemente ridotto anche il volume della corrente di carbammato (corrente 17) che è necessario sottoporre

a strippaggio nella colonna CS per eliminare, dal fondo della stessa, almeno la medesima quantità di acqua contenuta nella corrente 11c degli off-gas.

Inoltre, essendo la corrente acquosa liquida 14
5 riciclata all'impianto di produzione della melammina IM, la portata complessiva degli off-gas 11a provenienti dalla colonna di quench risulterà aumentata con conseguente possibilità di un maggior recupero di calore da parte della soluzione acquosa di urea 12.

10 Sempre con riferimento alla Figura 2, il trattamento degli off-gas nel separatore di fasi comporta, quindi, i seguenti ulteriori vantaggi rispetto alla forma di attuazione del procedimento secondo la presente invenzione illustrata in Figura 1:

- 15 - riduzione del consumo di vapore utilizzato nella colonna di strippaggio, nonché riduzione delle sue dimensioni, grazie alla diminuzione del volume di corrente di carbammato trattata;
- 20 - riduzione della superficie di scambio del condensatore C della miscela contenente gli off-gas (corrente 21) per via della ridotta quantità di vapore uscente dalla testa della colonna di strippaggio CS;
- 25 - maggior recupero di calore da parte della corrente 12 (Figura 2), rispetto alla corrente 3 (Figura 1) per via dell'aumento della portata complessiva di off-gas provenienti dall'impianto di produzione di melammina (corrente 11a).

30 Per contro, il procedimento in accordo alla forma di attuazione illustrata in Figura 2 presenta i seguenti svantaggi rispetto a quello illustrato in

Figura 1:

- necessità di aumentare la capacità di trattamento della colonna di quench per via del riciclo all'impianto melamina della corrente 14;

5 - necessità di aumentare la superficie di scambio dello scambiatore di recupero calore SC per potere raffreddare efficacemente gli off-gas umidi costituiti dalla corrente 11a, la cui portata è superiore a quella della corrente 1a di Figura 1;

10 - aggiunta dell'apparecchiatura di separazione gas/liquido SF.

I vantaggi offerti dalla forma di attuazione secondo la Figura 2, che utilizza anche il separatore di fasi rendono, comunque, questa forma di attuazione del procedimento secondo la presente invenzione più favorevole dal punto di vista dei consumi energetici e dei costi di esercizio dell'impianto.

Un ulteriore oggetto della presente invenzione è un apparato (schematicamente raffigurato nella Figura 1) per la realizzazione di un procedimento per riciclare ad un impianto urea IU una corrente di off-gas prodotta in un impianto melamina IM, detto apparato comprendente una colonna di strippaggio CS connessa ad un impianto urea IU tramite le linee in successione 4 e 5 atte ad alimentare a detta colonna di strippaggio CS una corrente di carbammato proveniente dall'impianto urea IU, e connessa in uscita, tramite le linee in successione 6, 1c e 9, ad un condensatore C, connesso a sua volta all'impianto urea IU con una linea in uscita 10, atta ad alimentare una corrente di carbammato arricchita; detta linea 6 in uscita dalla testa della colonna di strippaggio CS essendo inoltre

unita ad una linea 1b proveniente da un impianto di produzione di melammina IM, atta ad alimentare una corrente di off-gas umidi contenente ammoniaca e anidride carbonica ed, eventualmente, ad una linea 7
5 proveniente dall'impianto urea, atta ad alimentare una corrente di carbammato; detta colonna di strippaggio CS essendo anche connessa nella sua parte inferiore, con l'impianto melammina IM tramite una linea 8, atta ad alimentare una corrente acquosa di fondo a detto
10 impianto IM.

L'apparato secondo la presente invenzione può, inoltre, comprendere uno scambiatore di calore SC per raffreddare la corrente di off-gas contenente ammoniaca e anidride carbonica proveniente dall'impianto di
15 produzione di melammina. Lo scambiatore è connesso tramite la linea 1a all'impianto di melammina da cui riceve la corrente di off-gas umidi. Preferibilmente, nello scambiatore di calore SC, il calore è scambiato con una corrente di urea acquosa 2 proveniente
20 dall'impianto urea IU, consentendo quindi un non trascurabile recupero di calore.

Il suddetto apparato può, inoltre, prevedere (vedi Figura 2) un separatore gas/liquido SF per separare una corrente acquosa liquida (14), satura in ammoniaca e
25 anidride carbonica, ed una corrente gassosa 11c di off-gas umidi con un ridotto contenuto di vapore acqueo, detto separatore essendo connesso tramite la linea 11b con detto scambiatore di calore SC da cui riceve la corrente bifasica 11b e, tramite le linee in
30 successione 11c, 11d e 21, al condensatore C.

Il procedimento secondo la presente invenzione consente di riciclare gli off-gas umidi provenienti da

un impianto di produzione di melammina ad un impianto di produzione di urea in modo economicamente vantaggioso rispetto ai procedimenti noti dallo stato della tecnica. Esso permette di riciclare totalmente
5 l'ammoniaca e l'anidride carbonica contenute negli off-gas, evitando di alimentare acqua all'impianto urea.

La possibilità di alimentare l'ammoniaca e l'anidride carbonica degli off-gas, evitando di inviare anche acqua aggiuntiva, ha come conseguenza l'aumento
10 della resa del processo di ritrasformazione di questi co-prodotti in urea e, quindi, la diminuzione dei costi di produzione sia dell'urea che della melammina da questa ottenibile.

I seguenti esempi di realizzazione sono forniti a
15 mero scopo illustrativo della presente invenzione e non devono essere intesi in senso limitativo dell'ambito di protezione definito dalle accluse rivendicazioni.

ESEMPIO 1

In un impianto da 20.000 t/a di produzione
20 nominale di melammina ad alta purezza secondo la tecnologia della pirolisi ad alta pressione, l'intero affluente dal reattore (gas più liquido) viene immesso in una colonna di quench per il recupero totale della melammina, in presenza di una soluzione acquosa
25 ammoniacale, alle condizioni di esercizio di 162°C di temperatura e 25 bar di pressione.

Dalla colonna di quench escono, dal fondo, un prodotto liquido contenente tutta la melammina prodotta nel reattore di pirolisi e dalla testa, una corrente di
30 off-gas umidi composta da:

Kg/h	3.210	di CO ₂
Kg/h	3.950	di NH ₃

- 19 -

Kg/h	1.790	di H ₂ O
------	-------	---------------------

Totale	8.950 Kg/h	
--------	------------	--

Questa corrente gassosa che nella pratica corrente
 5 viene inviata, tal quale, all'impianto urea adiacente,
 viene trattata come illustrato nella Figura 1 della
 presente invenzione.

Si preleva dall'impianto urea adiacente una
 corrente di carbammato pari a 41.118 Kg/h composta da:
 10 13.982 Kg/h di CO₂, 13.777 Kg/h di NH₃ e 13.359 Kg/h di
 acqua.

Una prima aliquota di questa corrente di
 carbammato viene inviata alla colonna di strippaggio
 CS. La parte rimanente (seconda aliquota) viene
 15 direttamente inviata al condensatore C.

La prima aliquota di carbammato, pari a 6.690
 Kg/h, viene sottoposta a strippaggio nella colonna CS
 alla quale viene fornito, tramite apposito ribollitore,
 il calore necessario per decomporre il carbammato e
 20 generare (i) una corrente di vapore, uscente dalla
 testa della colonna, così composta:

Kg/h	2.252	di CO ₂
------	-------	--------------------

Kg/h	2.224	di NH ₃
------	-------	--------------------

Kg/h	385	di H ₂ O
------	-----	---------------------

25

Totale	4.861 Kg/h	
--------	------------	--

ed (ii) una corrente di fondo liquida, uscente dal
 fondo della colonna di strippaggio contenente:

Kg/h	22	di CO ₂
------	----	--------------------

30 Kg/h	17	di NH ₃
---------	----	--------------------

Kg/h	1.790	di H ₂ O
------	-------	---------------------

- 20 -

Totale 1.829 Kg/h

La corrente di fondo viene totalmente riciclata all'impianto melammina.

La corrente di off-gas umidi, resa disponibile ai
 5 limiti di batteria dell'impianto melammina ed avente la
 composizione sopra indicata, dopo avere attraversato lo
 scambiatore SC per un parziale recupero termico, viene
 unita alla corrente di vapore di testa, uscente dalla
 testa della colonna di stripping. La miscela delle
 10 due correnti è quindi alimentata al condensatore,
 all'interno del quale si miscela con la seconda
 aliquota di corrente di carbammato non trattata nella
 colonna di stripping e poi sottoposta ad una
 condensazione completa, dando origine ad una corrente
 15 di carbammato arricchita. La corrente di carbammato
 arricchita, che viene totalmente restituita
 all'impianto urea adiacente, ha la seguente
 composizione:

	Kg/h	17.170	di CO ₂
20	Kg/h	17.710	di NH ₃
	Kg/h	13.359	di H ₂ O

Totale 48.239 Kg/h di carbammato

Con questo procedimento si restituiscono
 25 all'impianto urea adiacente 3.210 Kg/h di CO₂ e 3.950
 Kg/h di NH₃ contenuti nella corrente di off-gas uscenti
 dall'impianto melammina senza alcuna aggiunta di acqua,
 garantendo la trasformazione in urea della CO₂ ed NH₃
 contenuta negli off-gas nelle condizioni ottimali.

30 Il consumo di calore necessario per questa
 operazione è pari a 12.300 Kg/h di vapore acqueo a
 media pressione.

ESEMPIO 2

Operando sullo stesso impianto melamina dell'esempio 1, si sottopone una corrente di off-gas umidi uscente dall'impianto melamina ad un recupero di calore in uno scambiatore di calore e, in successione ad una separazione di fasi operata in un apposito separatore gas/liquido.

Nel separatore di fasi si separa una corrente acquosa liquida che viene rinviata all'impianto melamina ed una corrente di off-gas umidi avente la seguente composizione:

	Kg/h	3.210	di CO ₂
	Kg/h	3.950	di NH ₃
	Kg/h	720	di H ₂ O
15		<hr/>	
	Totale	7.880	Kg/h

Dall'impianto urea adiacente si preleva una corrente di carbammato avente la medesima composizione della corrente di carbammato dell'esempio 1.

Data la minor quantità di acqua da separare, la corrente di carbammato che si invia alla colonna di strippaggio viene notevolmente ridotta: anziché 6.690 Kg/h dell'esempio 1 si sottopongono a strippaggio solamente 2.704 Kg/h di corrente di carbammato.

Dal fondo della colonna di strippaggio esce una corrente acquosa di fondo liquida avente la seguente composizione:

	Kg/h	9,3	di CO ₂
	Kg/h	7,2	di NH ₃
30	Kg/h	720	di H ₂ O
		<hr/>	
	Totale	736,5	Kg/h

che viene riciclata all'impianto di produzione della melammina.

Anche in questo caso all'impianto urea adiacente vengono inviate, per il loro recupero come urea, 5 solamente la CO_2 e l' NH_3 contenute nella corrente di off-gas umidi, senza alcun trasferimento addizionale di acqua.

In questo caso però il calore necessario per l'operazione di stripping viene di molto ridotto e 10 risulta pari a 5.080 Kg/h.

Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

15

RIVENDICAZIONI

1) Procedimento per riciclare ad un impianto urea una corrente di off-gas umidi prodotti in un impianto melammina, tale procedimento comprendendo le seguenti
5 fasi operative:

a) prelevare una corrente acquosa di carbammato da un impianto urea e suddividerla in una prima ed una seconda aliquota;

b) sottoporre la prima aliquota della corrente
10 acquosa di carbammato uscente dalla fase a) ad un processo di strippaggio, con formazione di una corrente di vapore di testa comprendente ammoniaca e anidride carbonica derivanti dalla decomposizione del carbammato e una corrente acquosa di fondo;

c) condensare una corrente contenente la corrente
15 di vapore di testa proveniente dalla fase b), una corrente di off-gas umidi, contenente ammoniaca, anidride carbonica e acqua prodotta dall'impianto melammina e la seconda aliquota della corrente acquosa
20 di carbammato uscente dalla fase a) con formazione di una corrente acquosa di carbammato arricchita, comprendente l'ammoniaca e l'anidride carbonica presenti negli off-gas umidi;

d) riciclare la corrente acquosa di carbammato
25 arricchita ottenuta nella fase c) all'impianto urea;

detto procedimento prevedendo che la prima
aliquota della corrente acquosa di carbammato abbia un contenuto di acqua tale da produrre nella fase b) una corrente acquosa di fondo contenente una quantità di
30 acqua non inferiore alla quantità di acqua contenuta nella corrente di off-gas umidi.

2) Procedimento secondo la rivendicazione 1 in cui

la corrente di off-gas umidi prodotta dall'impianto melamina è raffreddata in uno scambiatore di calore, alimentato preferibilmente con una corrente di urea acquosa, prima di essere inviata alla fase c).

5 3) Procedimento secondo le rivendicazioni 1 o 2 in cui la corrente di off-gas umidi prodotta dall'impianto melamina è sottoposta ad un processo di separazione di fasi con formazione di una corrente acquosa liquida e di una corrente gassosa di off-gas umidi con un ridotto
10 contenuto di vapore acqueo, detta corrente gassosa di off-gas umidi con un ridotto contenuto di vapore acqueo essendo poi inviata alla fase c).

4) Procedimento secondo la rivendicazione 3 in cui la corrente acquosa liquida proveniente dal processo di
15 separazione di fasi della corrente di off-gas umidi è riciclata all'impianto di produzione di melamina.

5) Procedimento secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui la corrente acquosa di fondo proveniente dalla fase b) è riciclata
20 all'impianto melamina, preferibilmente alla fase di recupero e purificazione della melamina.

6) Procedimento secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui la corrente sottoposta a condensazione nella fase c), è ottenuta

25 I) per miscelazione della corrente di off-gas umidi proveniente dall'impianto melamina con la corrente di vapore di testa uscente dalla colonna di strippaggio, e

 II) la corrente così ottenuta in I) è riunita con
30 la parte rimanente (seconda aliquota) della corrente di carbammato proveniente dall'impianto urea e non sottoposta a strippaggio nella fase b).

7) Procedimento secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 1 a 5, in cui la corrente sottoposta a condensazione nella fase c), è ottenuta:

I) per miscelazione della corrente di vapore di testa proveniente dalla fase a) con la parte rimanente (seconda aliquota) della corrente di carbammato proveniente dall'impianto urea e non sottoposta a strippaggio nella fase b) e

II) la corrente così ottenuta in I) è riunita alla corrente di off-gas umidi contenente ammoniaca, anidride carbonica e acqua proveniente dall'impianto melammina.

8) Procedimento di produzione di melammina comprendente il procedimento per riciclare ad un impianto di produzione di urea l'ammoniaca e l'anidride carbonica contenute in una corrente di off-gas umidi secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni.

9) Apparato per la realizzazione di un procedimento per riciclare ad un impianto urea IU una corrente di off-gas prodotta in un impianto melammina IM, detto apparato comprendente una colonna di strippaggio CS connessa ad un impianto urea IU tramite le linee in successione 4 e 5 atte ad alimentare a detta colonna di strippaggio CS una corrente di carbammato proveniente dall'impianto urea IU, e connessa in uscita tramite le linee in successione 6, 1c e 9 ad un condensatore C, connesso a sua volta all'impianto urea IU con una linea in uscita 10, atta ad alimentare una corrente di carbammato arricchita; detta linea 6 in uscita dalla testa della colonna di strippaggio CS essendo inoltre unita ad una linea 1b proveniente da un impianto di produzione di melammina

IM, atta ad alimentare una corrente di off-gas umidi
contenente ammoniaca e anidride carbonica ed,
eventualmente, ad una linea 7 proveniente dall'impianto
urea, atta ad alimentare una corrente di carbammato;
5 detta colonna di strippaggio CS essendo anche connessa
nella sua parte inferiore, con l'impianto melammina IM
tramite una linea 8, atta ad alimentare una corrente
acquosa di fondo a detto impianto IM.

10 10) Apparato secondo la rivendicazione 9
comprendente anche uno scambiatore di calore (SC) per
raffreddare una corrente di off-gas umidi contenente
ammoniaca e anidride carbonica proveniente da un
impianto di produzione di melammina, detto scambiatore
essendo connesso tramite una linea (1a) a detto
15 impianto da cui riceve la corrente di off-gas.

20 11) Apparato secondo la rivendicazione 9 o la 10,
comprendente, inoltre, un separatore gas/liquido (SF)
per separare una corrente di off-gas contenente
ammoniaca e anidride carbonica in una corrente acquosa
liquida, satura in ammoniaca e anidride carbonica, ed
una corrente gassosa di off-gas umidi con un ridotto
contenuto di vapore acqueo, detto separatore essendo
connesso tramite la linea 11b con detto scambiatore di
calore (SC) da cui riceve la corrente di off-gas e
25 tramite le linee in successione 11c, 11d e 21 al
condensatore C.

Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

CLAIMS

- 1) Process for recycling, at a urea plant, a flow of humid off-gases produced in a melamine plant, such process comprising the following operating steps:
- 5 a) collecting a carbamate water flow from a urea plant and dividing it into a first and a second aliquot;
- b) submitting the first aliquot of the carbamate water flow exiting from step a) to a stripping process,
10 with formation of an overhead vapour flow comprising ammonia and carbon dioxide deriving from the decomposition of the carbamate and a bottom water flow;
- c) condensing a flow containing the overhead vapour flow from step b), a humid off-gas flow, containing
15 ammonia, carbon dioxide and water produced by the melamine plant and the second aliquot of the carbamate water flow exiting from step a) with formation of an enriched carbamate water flow, comprising the ammonia and the carbon dioxide present in the humid off-gases;
- 20 d) recycling the enriched carbamate water flow obtained in step c) into the urea plant;
- said process providing that the first aliquot of the carbamate water flow has such a water content as to produce, in step b), a bottom water flow containing a
25 quantity of water not lower than the quantity of water contained in the humid off-gas flow.
- 2) Process according to claim 1 wherein the humid off-gas flow produced by the melamine plant is cooled in a heat exchanger, preferably fed with an aqueous
30 urea flow, before sending it to step c).
- 3) Process according to claims 1 or 2 wherein the humid off-gas flow produced by the melamine plant is

submitted to a phase separation process with formation of a liquid water flow and of a gas flow of humid off-gases with a reduced water vapour content, said gas flow of humid off-gases with a reduced water vapour content then being sent to step c).

4) Process according to claim 3 wherein the liquid water flow from the phase separation process of the humid off-gas flow is recycled into the melamine production plant.

5) Process according to any of the previous claims, wherein the bottom water flow from step b) is recycled into the melamine plant, preferably at the melamine recovery and purification step.

6) Process according to any of the previous claims, wherein the flow submitted to condensation in step c), is obtained

I) by mixing the humid off-gas flow from the melamine plant with the overhead vapour flow exiting the stripping column, and

II) the flow thus obtained in I) is joined together again with the remaining part (second aliquot) of the carbamate flow from the urea plant and not submitted to stripping in step b).

7) Process according to any of the previous claims from 1 to 5, wherein the flow submitted to condensation in step c), is obtained:

I) by mixing the overhead vapour flow from step a) with the remaining part (second aliquot) of the carbamate flow from the urea plant and not submitted to stripping in step b) and

II) the flow thus obtained in I) is joined together again with the humid off-gas flow containing ammonia,

- carbon dioxide and water from the melamine plant.
- 8) Melamine production process comprising the process for recycling, into a urea production plant, the ammonia and the carbon dioxide contained in a humid off-gas flow according to any of the previous claims.
- 5
- 9) Apparatus for the realisation of a process for recycling, at a urea plant IU, an off-gas flow produced in a melamine plant IM, said apparatus comprising a stripping column CS connected to a urea plant IU
- 10 through successive lines 4 and 5 capable of feeding to said stripping column CS a carbamate flow from the urea plant IU, and out-connected through successive lines 6, 1c and 9 to a condenser C, connected in turn to the urea plant IU with an exiting line 10, capable of
- 15 feeding an enriched carbamate flow; said line 6 exiting from the head of stripping column CS being further united with a line 1b from a melamine production plant IM, capable of feeding a humid off-gas flow containing ammonia and carbon dioxide and, optionally, with a line
- 20 7 from the urea plant, capable of feeding a carbamate flow; said stripping column CS also being connected, in its lower part, with the melamine plant IM through a line 8, capable of feeding a bottom water flow to said plant IM.
- 25 10) Apparatus according to claim 9 also comprising a heat exchanger (SC) for cooling a humid off-gas flow containing ammonia and carbon dioxide from a melamine production plant, said exchanger being connected through a line (1a) to said plant from which it
- 30 receives the off-gas flow.
- 11) Apparatus according to claim 9 or 10, further comprising a gas/liquid separator (SF) for separating

an off-gas flow containing ammonia and carbon dioxide into a liquid water flow, saturated with ammonia and carbon dioxide, and a gas flow of humid off-gases with a reduced water vapour content, said separator being
5 connected through line 11b with said heat exchanger (SC) from which it receives the off-gas flow and through successive lines 11c, 11d and 21 to the condenser C.

10

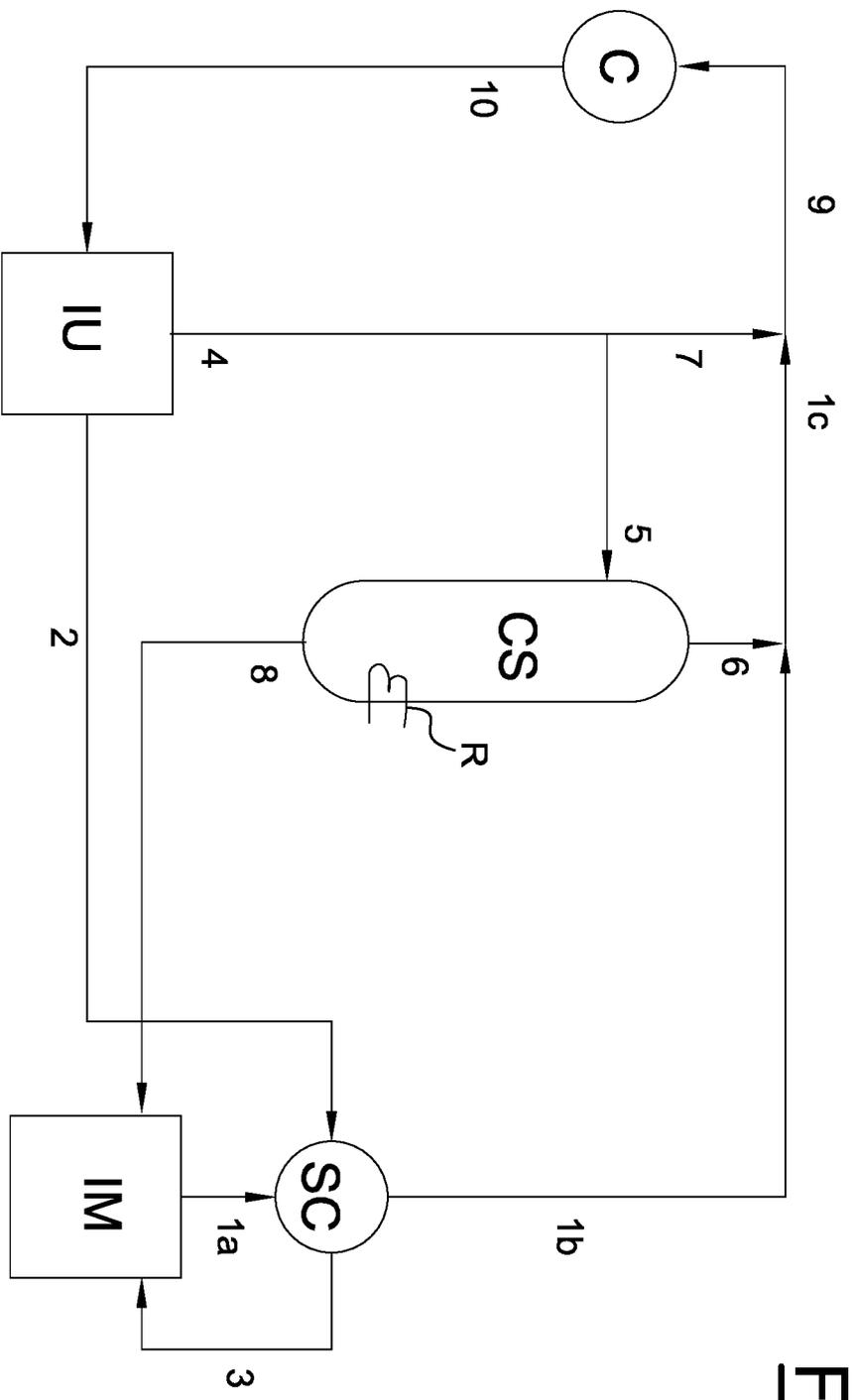


Fig. 1

Fig. 2

