



(19)
 Bundesrepublik Deutschland
 Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2006 059 760 B4** 2009.04.02

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2006 059 760.5**
 (22) Anmeldetag: **18.12.2006**
 (43) Offenlegungstag: **19.06.2008**
 (45) Veröffentlichungstag
 der Patenterteilung: **02.04.2009**

(51) Int Cl.⁸: **C07C 273/16** (2006.01)
B01D 53/92 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
**SKW Stickstoffwerke Piesteritz GmbH, 06886
 Lutherstadt Wittenberg, DE**

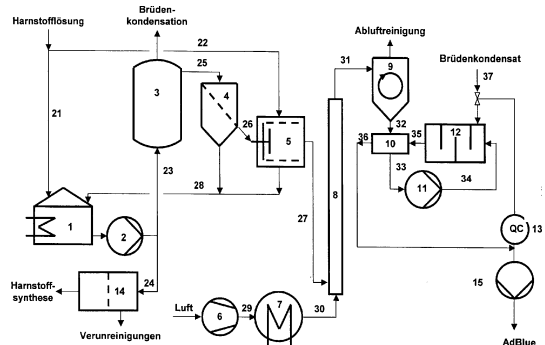
(74) Vertreter:
**Hammonds LLP Rechtsanwälte Patentanwälte,
 80539 München**

(72) Erfinder:
**Lange, Heinz, 06886 Lutherstadt Wittenberg, DE;
 Friedrich, Hans-Jürgen, 06886 Lutherstadt
 Wittenberg, DE; Wachsmuth, Hans-Joachim,
 06888 Mühlanger, DE; Niendorf, Klaus, Dr., 06886
 Lutherstadt Wittenberg, DE; Lippert, Roman, Dr.,
 06886 Lutherstadt Wittenberg, DE; Pröhl, Peer,
 06886 Lutherstadt Wittenberg, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
 gezogene Druckschriften:
DE 16 18 926 B
DE 8 36 347 B
US 31 24 612 A

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von hochreiner Harnstofflösung**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung hochreiner Harnstofflösungen aus nach einem herkömmlichen Harnstoffsyntheseverfahren erzeugten Harnstofflösungen, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Kristallisator mit einem Umlaufmengenverhältnis von 10–30 kg Lösung/kg Suspension Kristalle aus konzentrierter Harnstofflösung unter Druckbedingungen von 0,05–0,2 bar hergestellt werden, die anschließend in Trennapparaten auf einen Wassergehalt von 5–25% Wasser aufkonzentriert und dann gespült einem Entgaser zugeführt werden, der mit temperierter Luft, die im Mengenverhältnis von 1–3 kg/kg der Kristalle steht, NH_3 entgast, worauf die Kristalle in einem Trennapparat von der Luft abgeschieden werden und von dort in einen hochturbulenten Lösebehälter fallen, wo sie mit einem Umlaufmengenverhältnis von 10 bis 30 kg Lösung/kg Kristalle in Dampfkondensat, das bei der Harnstoffproduktion anfällt, aufgelöst werden, so dass eine 31,8–33,2%ige Harnstofflösung entsteht, die frei von harnstoffsynthesetypischen Verunreinigungen ist und weniger als 30 ppm NH_3 und 50 ppm Biuret enthält, wobei die mit Biuret angereicherte Mutterlauge zur Biuretzersetzung über einen Reaktor rezirkuliert.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung einer hochreinen Harnstofflösung (Handelsprodukt AdBlue® – DIN 70070/AUS32), die als Reduktionsmittel in einem auf selektiver katalytischer Reduktion basierenden Verfahren (selective catalytic reduction – SCR-Verfahren) eingesetzt wird.

[0002] Die Industrialisierung und das ständig steigende Verkehrsaufkommen erhöhen die Schadstoffkonzentrationen in der Umgebungsluft in bedenklichem Maße.

[0003] Einen großen Anteil haben Stickstoffoxidemissionen, die auf die Verbrennung von Dieselmotoren in Industrieanlagen und in Automobilen zurückzuführen sind.

[0004] Aus der DE-OS 3830045 ist bekannt, dass aus Harnstoff freigesetztes NH_3 als Reduktionsmittel für die selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden in sauerstoffhaltigen Abgasen genutzt werden kann.

[0005] Entsprechend DE 10 2004 013 165 A1 wird dem Katalysator eine Harnstofflösung durch Eindüsen zugeführt, die häufig einen Harnstoffanteil von 32,5% besitzt und unter der Bezeichnung AdBlue® bekannt ist.

[0006] Im SCR-Katalysator wird das im Abgas enthaltene NO_x in die ökoneutralen Komponenten (N_2 , O_2 , H_2O) umgesetzt.

[0007] In der DE 102 51 498 A1 wird darauf hingewiesen, dass die Herstellung von wässrigen Harnstofflösungen teuer ist, da sie zur Vermeidung von Ablagerungen am Katalysator mit deionisiertem Wasser hergestellt werden müssen, deshalb wird hier der Einsatz von festem Harnstoff beansprucht.

[0008] Darüber hinaus sind die Anforderungen an den aufzulösenden Harnstoff groß. Üblicher Düngeharnstoff (Granulat, Prills) kann häufig nicht verwendet werden, da er mit dem Anticaking-Mittel Formalin behandelt ist und für die Harnstoffherstellung typische Verunreinigungen wie Schwermetalle und Öl enthält.

[0009] Schwermetalle und Öle verkürzen die Laufzeit der Katalysatoren.

[0010] Aus diesem Grund können auch Harnstofflösungen, die direkt in Harnstoffprozessanlagen, wie in DE-AS 2015781, DE-AS 1913121, DE-AS 2411205 beschrieben, in den Prozessstufen Synthese und Rezirkulation anfallen, nicht verwendet werden.

[0011] In diesen Lösungen befinden sich darüber hinaus NH_3 und CO_2 mit Konzentrationen von mehr als 0,1% und Biuret mit Gehalten von 0,5–1%. Diese Harnstofflösungen emittieren NH_3 .

[0012] So wird im technischen Merkblatt AdBlue-Service-de, März 2004 darauf hingewiesen, dass nach gegenwärtigen Verfahren die hergestellte AdBlue®-Lösung eine schwach alkalische Reaktion hat und der pH-Wert zwischen 9 und 9,5 liegt.

[0013] In der DE-PS 1169916 wird ein Verfahren zur Kristallisation von Harnstoff aus biurethaltigen Harnstofflösungen beschrieben. Dieses Verfahren ist sehr kompliziert, da es ein zweites Kristallisationsgerät zur Auskristallisation von Biuret erfordert und die Kristalle getrocknet werden müssen. Außerdem ist die Handhabung und die Lagerung von Harnstoffkristallen auf Grund der bekannten Verbackungstendenz sehr aufwendig. Ebenso schwierig stellt sich der diskontinuierliche Löseprozess dieser verbackenen Kristalle in deionisiertem Wasser auf Grund der erforderlichen Zufuhr von Lösungswärme dar. Deshalb werden die Kristalle häufig geschmolzen und zur Herstellung von Harnstoff-Entstickungslösung genutzt (US-PS 3,594,416). Dieser Vorgang ist energetisch sehr aufwendig und führt im Schmelzprozess zur Bildung von Biuret und Ammoniak.

[0014] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu schaffen, mit dem energetisch effektiv eine hochreine Harnstofflösung kontinuierlich produziert werden kann, die als Reduktionsmittel für die selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden geeignet ist.

[0015] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß mit einem Verfahren mit den Merkmalen des Anspruches 1 gelöst.

[0016] Überraschenderweise wurde gefunden, dass die nach der beanspruchten Erfindung hergestellten feuchten Kristalle sehr sauber sind und außerdem im kontinuierlichen Lösungsprozess in dem bei der Aufkon-

zentrierung der Harnstofflösung anfallenden Dampfcondensat sowohl kein qualitätsminderndes Biuret als auch kein Ammoniak durch Biuretbildung und Hydrolyse von Harnstoff entsteht.

[0017] Entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren wird eine nach einem herkömmlichen Harnstoffsyntheseverfahren erzeugte Harnstofflösung die z. B. 75–90 Gew.-% Harnstoff, 10–24 Gew.-% Wasser, 0,5–1 Gew.-% Biuret, 0,1–0,2 Gew.-% NH_3 und 0,1–0,2 Gew.-% CO_2 enthält, einem beheizten Sammelbehälter zugeführt. Es ist klar, dass die verwendbaren Harnstofflösungen keinen besonderen Beschränkungen unterliegen und sich auch solche mit anderer Zusammensetzung eignen.

[0018] Vom Sammelbehälter wird die Harnstofflösung einem Umlaufkristaller zugeführt. Nach Vermischung der Harnstofflösung mit der umlaufenden Kristallsuspension entstehen im Kristallisator bei Unterdruck, beispielsweise 0,05–0,2 bar abs., und einem Umlaufverhältnis von 10–30 kg/kg Kristalle Kristalle mit einer mittleren Kristallgröße $> 150 \mu\text{m}$. Die Kristallgröße unterliegt keinen besonderen Beschränkungen. Große Kristalle werden von der Mutterlauge abgetrennt. Zum Abtrennen kann neben einem Sieb jede Vorrichtung verwendet werden, die sich für den gleichen Zweck eignet. Kleine Kristalle werden gemeinsam mit der Mutterlauge in den Vorlagebehälter geführt.

[0019] Die großen Kristalle gelangen in Maschinen mit Zentrifugalabscheidung wie z. B. Zentrifugen. Hier wird weitere Mutterlauge von den Kristallen abgetrennt. Zur Erhöhung der Reinheit der Kristalle werden die Kristalle erfindungsgemäß gespült. Dazu kann frische Harnstofflösung bzw. bevorzugt das Dampfcondensat aus der Aufkonzentrierungsstufe der Harnstoffsynthese verwendet werden. Die aus der Zentrifuge auslaufenden Flüssigkeiten werden in den Vorlagebehälter rezirkuliert und zum Kristaller gegeben.

[0020] Die feuchten Kristalle werden in einen Entgaser gegeben, der mit vorgeheizter Luft von beispielsweise 50–100°C beaufschlagt wird. Die Luft führt zu einer Teiltrocknung der Kristalle auf 0–1,0 Gew.-% Wasser. Durch ein Luft-Kristall-Verhältnis von 1–3 kg/kg wird in den Kristallen eingelagertes NH_3 sowie anhaftendes NH_3 abgestrippt, so dass fast völlig NH_3 -freie Kristalle entstehen. Das aus dem Entgaser austretende Kristall/Luft-Gemisch wird getrennt. Die Gasphase gelangt in ein übliches Abluftreinigungssystem, dass mit einer Waschlösung, die in den Düngemittelherstellungsprozess rezirkuliert wird, betrieben wird.

[0021] Die Kristalle fallen in ein hochturbulentes Lösesystem mit Umlaufmengen, die 10 bis 30 mal so hoch sind wie die aufzulösende Kristallmenge. Diesem Umlaufsystem wird so viel Dampfcondensat aus den Aufkonzentrierungsstufen der Harnstoff-Syntheselösungen mit einer Temperatur von 40–60°C zugeführt, dass eine Harnstofflösung von 31,8–33,2 Gew.-% entsteht. Durch das Lösen der Harnstoffkristalle sinkt die Temperatur der Umlauflösung auf die für AdBlue® handelsübliche Temperatur von unter 30°C. Unter diesen Bedingungen konnte überraschenderweise keine NH_3 -Bildung durch Harnstoffhydrolyse beobachtet werden, so dass eine klare geruchslose Lösung entsteht.

[0022] Diese Lösung wird durch in Abhängigkeit von der Endkonzentration geregelte Zugabe von Condensat auf die für AdBlue® handelsübliche Konzentration von $32,5 \pm 0,7$ Gew.-% eingestellt. Zur Bestimmung der Konzentration eignen sich erfindungsgemäß kontinuierliche physikalische Analysenmessungen, wie Dichte-, bzw. Brechzahlmessung, die unter Beachtung der Temperaturabhängigkeit als Konzentrationsmessung eingeeicht werden müssen.

[0023] Die entstehende AdBlue®-Lösung, die entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren produziert wird, entspricht folgenden Qualitätsparametern.

Ammoniak	<	20 ppm
Biuret	<	0,02 ppm
Schmutz	<	0,05 ppm
pH	<	7,5

[0024] Durch die Kristallisation und Abfuhr reiner Harnstoffkristalle reichern sich sowohl Verunreinigungen als auch Biuret bis zu Konzentrationen von max. 12 Gew.-% im Sammelbehälter an.

[0025] Erfindungsgemäß wird deshalb eine Teilmenge Mutterlauge einem Reinigungssystem zugeführt, wo Öl und mechanische Verunreinigungen entfernt werden. Die gereinigte Lösung gelangt mit NH_3 und CO_2 in einen Reaktor, wo bei Drücken zwischen 120 und 180 bar bei Temperaturen zwischen 150 und 180°C und einem molaren NH_3/CO_2 -Verhältnis zwischen 2:1 und 6:1 Biuret in Harnstoff rückverwandelt wird. Zur Biuretzersetzung kann auch ein in Harnstoffanlagen üblicher Reaktor genutzt werden. Die so produzierte Lösung rezirkuliert.

liert in den Sammelbehälter.

[0026] Die Erfindung wird durch die Zeichnung näher veranschaulicht, die eine bevorzugte Ausführungsform an Hand eines Flussdiagrammes schematisch wiedergibt.

[0027] 14 329 kg/h Harnstofflösung mit einer Temperatur von 117°C, die 83,4% Harnstoff, 0,6% Biuret, 0,3% Kohlendioxid, 0,7% Ammoniak, 0,1% Verunreinigungen, 14,9% Wasser enthält, läuft durch Rohrleitung **21** in den Rührbehälter **1**, wo sie mit rücklaufender Mutterlauge aus Rohrleitung **28** vermischt wird.

[0028] Die Pumpe **2** fördert 162 000 kg/h Mutterlauge, die 77,3% Harnstoff, 7,2% Biuret, 0,03% Kohlendioxid, 0,06% Ammoniak, 1,21 Verunreinigungen und 14,2% Wasser enthält, über Rohrleitung **23** in den Kristallisator **3**, wo bei Temperaturen von 71°C und Drücken von 0,13 bar Wasser verdampft und Harnstoffkristalle mit einer Größe von bis zu 400 µm entstehen.

[0029] Die bei der Wasserverdampfung anfallenden kohlendioxid- und ammoniak-haltigen Brüden werden einem herkömmlichen Brüdenkondensationssystem zugeführt.

[0030] Die aus dem Kristallisator **3** ablaufende Kristallmaische gelangt über Rohrleitung **25** über das Sieb **4** und Rohrleitung **26** in die Zentrifuge **5**, wo Mutterlauge und Verunreinigungen von den Kristallen abgetrennt werden. Die Kristalle werden mit 1840 kg/h Harnstofflösung, die über Rohrleitung **22** der Zentrifuge zugeführt wird, gespült.

[0031] Dadurch werden der größte Teil des an den Kristallen anhaftenden Biurets und die in der Mutterlauge enthaltenen Verunreinigungen in den Rührbehälter rezirkuliert (Leitung **28**), so dass über Rohrleitung **27** 11097 kg/h Kristallmaische folgender Zusammensetzung anfällt:

Harnstoff	98,4%
Biuret	0,07%
Kohlendioxid	0,04%
Ammoniak	0,04%
Wasser	1,42%

[0032] Diese Kristallmaische fällt über Rohrleitung **27** in den Entgaser **8**.

[0033] Die Entgasung erfolgt mittels Luft. 25 000 Nm³/h Luft werden mittels Gebläse **6** verdichtet (Rohrleitung **29**), im Heizer **7** auf 80°C aufgeheizt und über Leitung **30** dem Entgaser **8** zugeführt. Im Entgaser **8** werden durch Partialdruckabsenkung NH₃ und CO₂ aus der Kristallmaische ausgetrieben und ein Teil des Wassers verdampft. Das Kristall-Luftgemisch gelangt über Rohrleitung **31** in den Zyklon **9**, wo die Kristalle von der Luft getrennt werden. Die Abluft wird in eine Abluftreinigungsanlage geführt.

[0034] 10 982 kg/h Kristalle mit einer Zusammensetzung von 99,38% Harnstoff, 0,07% Biuret, 0,02% Ammoniak und 0,5% Wasser fallen durch Leitung **32** in einen hochturbulenten (größer 100.000 Re) Lösebehälter **10**, durch den eine Harnstofflösungsmenge von 200 000 kg/h zirkuliert. Die Zirkulation wird durch die Pumpe **11** erzeugt, die Harnstofflösung aus dem Lösebehälter **10** über Rohrleitung **33** abzieht und über Rohrleitung **34** und den Mischer **12** über Rohrleitung **35** in den Lösebehälter **10** zurückführt.

[0035] In den Mischer **12** werden über Rohrleitung **37** 22 602 kg/h Dampfkondensat aus der Aufarbeitungsstufe von Harnstofflösung mit einer Temperatur von 61°C zugeführt.

[0036] Durch die negative Lösungswärme der Harnstoffkristalle kühlt sich die rezirkulierende Harnstofflösung auf 30°C ab.

[0037] Die Zugabe des Dampfkondensates erfolgt dichtegeregelt.

[0038] Mittels Pumpe **15** werden über Rohrleitung **36** 33 790 kg/h fertige AdBlue®-Lösung mit folgenden Parametern zum Versand gebracht:

Konzentration	32,5% Harnstoff
Biuret	23 ppm
NH ₃	6 ppm

[0039] Zur Konstanthaltung des Biuretgehaltes und zur Abführung von Verunreinigungen werden über Leitung **24** 997 kg/h Mutterlauge mit einem Biuretgehalt von 7,2% über den Filter **14** zur Entfernung von Öl und sonstigen Verunreinigungen zu einem Reaktor zurückgeführt, wo die Umsetzung von Biuret zu Harnstoff erfolgt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung hochreiner Harnstofflösungen aus nach einem herkömmlichen Harnstoffsyntheseverfahren erzeugten Harnstofflösungen, **dadurch gekennzeichnet**, dass in einem Kristallisor mit einem Umlaufmengenverhältnis von 10–30 kg Lösung/kg Suspension Kristalle aus konzentrierter Harnstofflösung unter Druckbedingungen von 0,05–0,2 bar hergestellt werden, die anschließend in Trennapparaten auf einen Wassergehalt von 5–25% Wasser aufkonzentriert und dann gespült einem Entgaser zugeführt werden, der mit temperierter Luft, die im Mengenverhältnis von 1–3 kg/kg der Kristalle steht, NH_3 entgast, worauf die Kristalle in einem Trennapparat von der Luft abgeschieden werden und von dort in einen hochturbulenten Lösebehälter fallen, wo sie mit einem Umlaufmengenverhältnis von 10 bis 30 kg Lösung/kg Kristalle in Dampfkondensat, das bei der Harnstoffproduktion anfällt, aufgelöst werden, so dass eine 31,8–33,2%ige Harnstofflösung entsteht, die frei von harnstoffsynthesetypischen Verunreinigungen ist und weniger als 30 ppm NH_3 und 50 ppm Biuret enthält, wobei die mit Biuret angereicherte Mutterlauge zur Biuretzersetzung über einen Reaktor rezirkuliert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Trennapparate zur Abtrennung von Kristallen von der Mutterlauge Zentrifugen, Siebe und Hydrozyklone eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Entgaser ein pneumatischer Stromtrockner genutzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Trennung von Luft und Kristallen Zyklone oder Filter verwendet werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe von Dampfkondensat aus der Harnstoffanlage zum Lösebehälter dichteregelt erfolgt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Biuretzersetzung in einem Reaktor bei Temperaturen von 150–180°C und Drücken von 120–180 bar und bei einem molaren NH_3/CO_2 -Verhältnis von 2 bis 6 erfolgt.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

