



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 04 231 T2** 2006.01.26

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 429 996 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 04 231.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/NL02/00433**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 743 983.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 03/010089**

(86) PCT-Anmeldetag: **03.07.2002**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **06.02.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **23.06.2004**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **18.05.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **26.01.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C01B 21/12** (2006.01)

C01C 1/10 (2006.01)

C07D 251/60 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

1018624 24.07.2001 NL

(73) Patentinhaber:

DSM IP Assets B.V., TE Heerlen, NL

(74) Vertreter:

**Müller-Boré & Partner, Patentanwälte, European
Patent Attorneys, 81671 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR**

(72) Erfinder:

**LARDINOIS, Mario, Guillaume, NL-6181 MK Elsloo,
NL**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER AMMONIUMCARBAMATLÖSUNG AUS EINEM GE-
MISCH VON AMMONIA, WASSER UND KOHLENSTOFFDIOXID**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Erhalten einer Ammoniumcarbamatlösung aus einem Gasgemisch, das NH_3 , H_2O und CO_2 enthält.

[0002] Solch ein Verfahren wird in Verfahren zur Herstellung von Melamin, wie im Stamicarbon-Verfahren angewendet, wie in „Melamine and Guanamines“, par. 4.1.3 von Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, sechste Auflage, 2001 Electronic Release beschrieben. In dem bekannten Verfahren wird das Gasgemisch aus einer Kühlzone erhalten, in welcher der Melamin enthaltende Fluss, der aus einem Reaktor kommt, gekühlt wird. Das Gasgemisch, welches einen Druck von annähernd 0,7 MPa hat, wird nachfolgend einem Absorptionsschritt unterworfen, bei welchem neben einer Ammoniumcarbamatlösung auch ein Fluss aus gasförmigem NH_3 erhalten wird. Eine Ammoniumcarbamatlösung versteht sich hier und hiernach so, dass eine wässrige Lösung gemeint ist, die neben Ammoniumcarbamat auch freies NH_3 und/oder CO_2 und/oder weitere von NH_3 und CO_2 abgeleitete Verbindungen wie Ammoniumbicarbonat enthalten kann.

[0003] Der Fluss an gasförmigem NH_3 , welcher aus dem Absorptionsschritt gewonnen wird, wird woanders in dem Melaminherstellungsverfahren als Fluidisationsgas im Reaktor verwendet. Das Stamicarbon-Verfahren umfasst ferner einen Wärmetauscher, in welchem das Gasgemisch teilweise kondensiert wird, bevor es dem Absorptionsschritt unterworfen wird.

[0004] In vielen Fällen wird die aus dem Gasgemisch erhaltene Ammoniumcarbamatlösung als Rohmaterial zur Verwendung für die Herstellung von Harnstoff weiterverarbeitet. Die Herstellung von Harnstoff aus Ammoniak und Kohlendioxid durch Ammoniumcarbamat findet bei einem erhöhten Druck, üblicherweise zwischen 12,5 MPa und 25 MPa, durch das folgende Umsetzungsschema statt:



[0005] Ammoniak Kohlendioxid Ammoniumcarbamat Harnstoff Wasser Die Weiterverarbeitung der Ammoniumcarbamatlösung betrifft insbesondere die Freisetzung eines Teils des NH_3 aus der Lösung, welches dann innerhalb des Melaminherstellungsverfahrens recycelt wird, und die Verringerung der Menge an Wasser in der Lösung.

[0006] Ein Nachteil von bekannten Verfahren wie dem Stamicarbon-Verfahren ist, dass die vorher erwähnte Weiterverarbeitung viel Energie in Form von Dampf erfordert. Darüber hinaus ist die Weiterverarbeitung technisch kompliziert, was bedeutet, dass sie nur mit sehr hohen Kosten realisiert werden kann.

[0007] Das Ziel der Erfindung ist es, den besagten Nachteil größtenteils zu eliminieren.

[0008] Dieses Ziel wird dadurch erreicht, dass das Gasgemisch, welches mehr als 40 Gew.-% NH_3 , weniger als 50 Gew.-% CO_2 und weniger als 40 Gew.-% H_2O enthält und einen Druck zwischen 0,1 MPa und 4 MPa hat, in einem Kompressionsschritt vor dem Absorptionsschritt komprimiert wird, was Erhöhen des Drucks des Gasgemisches auf einen Druck zwischen 0,5 MPa und 25 MPa einbezieht. Vorzugsweise hat das Gasgemisch einen Druck zwischen 0,5 und 2,5 MPa vor Eintritt des Kompressionsschritts. Der Druck des Gasgemisches wird im Kompressionsschritt vorzugsweise um mindestens 0,4 MPa, bevorzugter um mindestens 0,7 MPa erhöht. Der Druck des Gasgemisches wird im Kompressionsschritt vorzugsweise auf einen Druck zwischen 1 MPa und 5 MPa, bevorzugter auf einen Druck zwischen 1,5 MPa und 3 MPa erhöht, dies insbesondere, falls das Verfahren gemäß der Erfindung in ein Verfahren zur Herstellung von Melamin eingeschlossen wird. Alternativ wird der Druck des Gasgemisches vorzugsweise auf einen Druck zwischen 12,5 MPa und 25 MPa erhöht, dies insbesondere, falls das Verfahren gemäß der Erfindung in ein Verfahren zur Herstellung von Harnstoff eingeschlossen wird.

[0009] Überraschend ist herausgefunden worden, dass beim Verfahren gemäß der Erfindung die Menge an Ammoniak, die entweder als freies Ammoniak oder als Ammonium-Ion in der Ammoniumcarbamatlösung mitgeführt wird, niedriger ist, als beim bekannten Verfahren, so dass keine oder wenigstens weniger Weiterverarbeitung notwendig ist. Dieser Vorteil gleicht den Verbrauch von Energie in Form von Elektrizität oder Dampf im Kompressionsschritt aus.

[0010] Ein weiterer Vorteil der Erfindung ist, dass eine Ammoniumcarbamatlösung, welche aus dem Gasgemisch erhalten wird, einen niedrigeren Prozentsatz an H_2O bei einem höheren Druck enthalten kann, ohne dass eine – unerwünschte – feste Phase gebildet wird. Das Verfahren gemäß der Erfindung kann daher auf

Gasgemische mit einem H_2O Prozentsatz angewendet werden, der so niedrig ist, dass dies zu Problemen aufgrund der Bildung von Feststoffen in den bekannten Verfahren führen würde. Das Gasgemisch enthält vorzugsweise mehr als 50 Gew.-% NH_3 , zwischen 10 und 30 Gew.-% CO_2 und weniger als 35 Gew.-% H_2O . Die aus dem Gasgemisch erhaltene Ammoniumcarbamatlösung hat vorzugsweise mehr als 10 Gew.-% Wasser, um Festphasenbildung zu verhindern, insbesondere wenn der Druck der Lösung unter 3 MPa liegt.

[0011] Noch ein weiterer Vorteil der Erfindung ist, dass wenn der Druck im Kompressionsschritt auf annähernd 1,5 MPa, vorzugsweise 1,8 MPa oder noch höher, wie zum Beispiel 2 MPa oder mehr erhöht wird, der Fluss an gasförmigem NH_3 , welcher aus dem Absorptionsschritt erhalten wird, ganz oder teilweise auf einfache Weise kondensiert werden kann, weil sich die Kondensationstemperatur von NH_3 bei den besagten Drücken auf über den Temperaturlevel erhöht hat, bei welchem Kühlwasserkreisläufe in Anlagen üblicherweise betrieben werden.

[0012] Noch ein weiterer Vorteil des Verfahrens gemäß der Erfindung ist, dass, falls es Teil eines Verfahrens zur Herstellung von Melamin ist, bei welchem das Gasgemisch bei annähernd dem Druck des Reaktors erhalten wird, es nicht notwendig ist, den Druck im Reaktor zu erhöhen, um die Ammoniumcarbamatlösung bei einem höheren Druck zu erhalten. Als Folge müssen bestehende Reaktoren zum Beispiel nicht angepasst werden und neue Reaktoren können von einfacherer und somit billigerer Ausführung sein.

[0013] Der Kompressionsschritt, dessen Ziel es ist, den Druck des Gasgemisches zu erhöhen, kann auf jede dem Fachmann bekannte Weise durchgeführt werden, zum Beispiel mittels eines Kompressors. Wegen dem korrosiven Charakter eines jeden nach Kondensation gebildeten Ammoniumcarbamats ist die Temperatur der Kompressorbestandteile, die mit dem Gasgemisch in Kontakt kommen, vorzugsweise so hoch, dass keine Kondensation stattfindet. Dies kann durch zum Beispiel Erhitzen des Kompressors erreicht werden oder durch Rückführen eines Teils des Gasgemisches, dessen Druck und somit Temperatur erhöht worden ist, zum Kompressoreinlass. Zusätzlich kann es vorteilhaft sein, eine Trennvorrichtung vor dem Kompressor zu installieren, um jegliche Flüssigkeitstropfen, die vorhanden sind, aufzufangen. Es kann ferner notwendig oder wünschenswert sein, den Kompressionsschritt durch Anordnen mehrerer Kompressoren in Folge durchzuführen.

[0014] Der Absorptionsschritt umfasst eine Behandlung eines hereinkommenden Flusses, in diesem Verfahren gemäß der Erfindung, bestehend aus dem Gasgemisch, dessen Druck erhöht worden ist, mit flüssigem NH_3 und gegebenenfalls Wasser oder einer wässrigen Lösung aus zum Beispiel NH_3 , Ammoniumcarbamat oder Harnstoff. Dies ergibt die Bildung einer Ammoniumcarbamatlösung. Der Absorptionsschritt kann auf verschiedene, dem Fachmann bekannte Weisen durchgeführt werden, zum Beispiel in einer gepackten Säule oder in einer Bodensäule. Beim Absorptionsschritt absorbiert das flüssige NH_3 das CO_2 und das H_2O aus dem Gasgemisch, so dass eine Ammoniumcarbamatlösung gebildet wird. Das CO_2 wird danach in der Ammoniumcarbamatlösung vorhanden sein, zum Beispiel als Carbamat-Ion. Das flüssige NH_3 kann ganz oder teilweise durch Kondensation eines Teils des Flusses an gasförmigem NH_3 , erhalten aus dem Absorptionsschritt, erhalten werden. Falls die Menge an H_2O so niedrig ist, dass unerwünschte Bildung von Feststoffen stattfinden kann, ist es vorteilhaft, Wasser oder eine wässrige Lösung aus zum Beispiel NH_3 , Ammoniumcarbamat oder Harnstoff einzuspeisen.

[0015] Um in der Lage zu sein, den Absorptionsschritt auf eine effiziente Weise durchzuführen, ist es vorteilhaft, wenn der Fluss, der in den Absorptionsschritt eintritt, einen Taupunkt zwischen 65°C und 140°C hat. Bevorzugter liegt der Taupunkt zwischen 80°C und 110°C.

[0016] In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein erster partieller Kondensationsschritt ebenfalls durchgeführt, bei welchem das Gasgemisch in ein Gas/Flüssigkeits-Gemisch umgewandelt wird. Der erste partielle Kondensationsschritt kann nach dem ersten Kompressionsschritt durchgeführt werden. Der erste partielle Kondensationsschritt sollte vor dem Absorptionsschritt durchgeführt werden. Der erste partielle Kondensationsschritt kann auf eine Weise durchgeführt werden, die einem Fachmann bekannt ist, zum Beispiel mittels eines Wärmetauschers, der das Gasgemisch kühlt, so dass es teilweise kondensiert wird. Während des ersten partiellen Kondensationsschritts tritt bereits viel des gasförmigen CO_2 durch die Bildung von zum Beispiel Ammoniumcarbamat in wässriger Lösung in die flüssige Phase ein. Die Menge an gasförmigem CO_2 , die in den Absorptionsschritt eintritt, ist daher niedriger, verglichen mit der Ausführungsform, welche den ersten partiellen Kondensationsschritt nicht umfasst, so dass der Fluss an gasförmigem NH_3 effizienter aus dem Absorptionsschritt erhalten wird, was impliziert, dass weniger flüssiges NH_3 notwendig ist und/oder ein höherer Durchsatz möglich ist.

[0017] Die besagte Weiterverarbeitung der Ammoniumcarbamatlösung, um ihren Wassergehalt zu verrin-

gern, ist technisch kompliziert, umfasst viele Verfahrensschritte und ist daher teuer. Aus diesem Grund ist es ein weiteres Ziel der Erfindung, ein Verfahren vorzusehen, das die Notwendigkeit an besagter Weiterverarbeitung vermeiden kann, weil eine konzentrierte Ammoniumcarbamatlösung aus einem Gasgemisch erhalten wird, welches NH_3 , H_2O und CO_2 enthält, die ohne Weiterverarbeitung, um ihren Wassergehalt zu verringern, bei der Herstellung von Harnstoff verwendet werden kann. In diesem Kontext bedeutet konzentriert, dass der Massenfluss von H_2O im Vergleich zum Gasgemisch wesentlich verringert worden ist; vorzugsweise wird der Massenfluss von H_2O um mehr als 25 Gew.-% verringert. Dieses Verfahren umfasst:

- einen ersten partiellen Kondensationsschritt, bei welchem das Gasgemisch in ein Gas/Flüssigkeits-Gemisch umgewandelt wird;
- einen ersten Trennschritt, bei welchem das Gas/Flüssigkeits-Gemisch in eine Ammoniumcarbamat-Recyclatlösung und ein konzentriertes Gasgemisch getrennt wird, welches mehr als 60 Gew.-% NH_3 , weniger als 30 Gew.-% CO_2 und weniger als 10 Gew.-% H_2O enthält;
- einen Absorptionsschritt
wobei wenigstens eines der folgenden beiden Gemische:
 - das Gasgemisch
 - das konzentrierte Gasgemisch auf einen Druck zwischen 0,5 MPa und 7,5 MPa in einem Kompressions-schritt komprimiert wird.

[0018] Im ersten partiellen Kondensationsschritt wird mehr Wasser als NH_3 oder CO_2 kondensiert. Bei der Kondensation wird Ammoniumcarbamat in Lösung gebildet. Es ist ein Vorteil des Verfahrens gemäß der Erfindung, dass der Wassergehalt im konzentrierten Gasgemisch bis zu so einem Ausmaß verringert werden kann, dass die konzentrierte Ammoniumcarbamatlösung, welche nachfolgend aus dem Absorptionsschritt gewonnen wird, direkt bei der Herstellung von Harnstoff angewendet werden kann. Der flüssige Fluss, der aus dem ersten Trennschritt gemäß der Erfindung gewonnen wird, wird hier und hiernach als eine Ammoniumcarbamat-Recyclatlösung definiert. Falls das Verfahren in einem Verfahren zur Herstellung von Melamin angewendet wird, ist es vorteilhaft, die Ammoniumcarbamat-Recyclatlösung als direktes Kühlmittel zum Kühlen des Flusses zu verwenden, welcher den Reaktor verlässt. Dies hat den Vorteil, dass die Gegenwart von Ammoniumcarbamat während der Kühlung unerwünschte Umsetzungen von Melamin, um Verbindungen wie Ammelin und Ammelid zu bilden, verhindern kann.

[0019] Der erste partielle Kondensationsschritt kann auf eine Weise durchgeführt werden, welche einem Fachmann bekannt ist, zum Beispiel mittels eines Wärmetauschers, der das Gasgemisch kühlt, so dass es teilweise kondensiert wird.

[0020] Das Ziel des ersten Trennschritts ist es, die Flüssigkeit, welche nach dem ersten partiellen Kondensationsschritt vorhanden ist, von der Gasphase abzutrennen. Der erste Trennschritt kann auf eine Weise durchgeführt werden, die einem Fachmann bekannt ist. Es ist zum Beispiel möglich, den ersten Trennschritt mit dem ersten partiellen Kondensationsschritt zu kombinieren, zum Beispiel in einem Wärmetauscher, der so konstruiert ist, dass die flüssige Phase gesammelt und abgetrennt werden kann. Es ist ebenfalls möglich, den ersten Trennschritt in einer sogenannten Vorabscheider-Trommel durchzuführen. Dies ist ein Gefäß, bei welchem Schwerkraft verwendet wird, um den ersten Trennschritt durchzuführen: Das Gas/Flüssigkeits-Gemisch wird in die Vorabscheider-Trommel eingespeist, wonach die Flüssigkeit an der Wand herunter fließt und von dort entfernt wird, und das Gas aus der Mitte des Gefäßes durch den oberen Teil entfernt wird.

[0021] Wie oben angezeigt, wird das Gasgemisch und/oder das kapzentrierte Gasgemisch dem Kompressionsschritt unterworfen. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Gasgemisch komprimiert. Der Kompressionsschritt führt auch zu einem Temperaturanstieg des Gasgemisches. Dies hat den Vorteil, dass der erste partielle Kondensationsschritt bei einer erhöhten Temperatur durchgeführt werden kann, so dass Dampf von höherer Qualität aus der Hitze erzeugt werden kann, welche während der Kondensation freigesetzt wird. Bevorzugter wird das konzentrierte, gasförmige Gemisch dann einer zweiten partiellen Kondensation nach dem ersten Trennschritt unterworfen, bei welchem ein zweites Gas/Flüssigkeits-Gemisch als Einspeisefluss für den Absorptionsschritt gebildet wird. Während des zweiten partiellen Kondensationsschritts, ist bereits viel des vorhandenen CO_2 durch Bildung von zum Beispiel Ammoniumcarbamat in die flüssige Phase eingetreten. Die Menge an gasförmigem CO_2 , die in den Absorptionsschritt eintritt, ist daher geringer, so dass der Fluss an gasförmigem NH_3 effizienter aus dem Absorptionsschritt erhalten wird, was impliziert, dass weniger flüssiges NH_3 erforderlich ist und/oder ein höherer Durchsatz möglich ist. Noch bevorzugter wird ein zweiter Trennschritt zu dieser Ausführungsform hinzugefügt, in welchem Schritt, durchgeführt zwischen dem zweiten partiellen Kondensationsschritt und dem Absorptionsschritt, eine erste konzentrierte Ammoniumcarbamatlösung von dem zweiten Gas/Flüssigkeits-Gemisch abgetrennt wird. Der Vorteil hiervon ist, dass ein kleinerer Fluss zum Absorptionsschritt geht, was die Ladung des Absorptionsschritts verringert. Ein weiterer Vorteil dieser Ausführungsform ist, dass der Fluss an gasförmigem NH_3 effizienter aus dem Absorptionsschritt erhalten wird, was impliziert, dass weniger flüssiges NH_3 erforderlich ist und/oder ein höherer Durchsatz möglich ist.

rungsform ist, dass sich die Zusammensetzung der ersten konzentrierten Ammoniumcarbamatlösung etwas von der der konzentrierten Ammoniumcarbamatlösung unterscheidet, welche aus dem Absorptionsschritt gewonnen wird, so dass diese beiden Lösungen für unterschiedliche Zwecke verwendet werden können. Falls gewünscht können die beiden konzentrierten Ammoniumcarbamatlösungen auch für weitere Verarbeitung kombiniert werden.

[0022] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform gemäß der Erfindung ist es nicht wie oben beschrieben das Gasgemisch, welches dem Kompressionsschritt so vor dem ersten partiellen Kondensationsschritt und dem ersten Trennschritt unterworfen wird, sondern das konzentrierte Gasgemisch, welches den ersten Trennschritt verlässt. Als Folge ist der Fluss, welcher in den Kompressionsschritt eintritt, kleiner, als wenn das Gasgemisch bereits dem Kompressionsschritt unterworfen wird, da die Ammoniumcarbamate-Recyclatlösung bereits abgetrennt worden ist. Bevorzugter wird das konzentrierte gasförmige Gemisch dann einem zweiten partiellen Kondensationsschritt zwischen dem Kompressionsschritt und dem Absorptionsschritt unterworfen, was die Bildung eines zweiten Gas/Flüssigkeits-Gemisches als Einspeisefluss für den Absorptionsschritt ergibt. Wie oben beschrieben ist es vorteilhaft, wenn als Folge des zweiten partiellen Kondensationsschritts, viel des vorhandenen CO_2 durch die Bildung von zum Beispiel Ammoniumcarbamate bereits in die flüssige Phase eingetreten ist. Dies ergibt eine geringere Menge an gasförmigem CO_2 , welche in den Absorptionsschritt eintritt, so dass der Fluss an gasförmigem NH_3 auf eine effizientere Weise aus dem Absorptionsschritt erhalten werden kann, was impliziert, dass weniger flüssiges NH_3 erforderlich ist und/oder ein höherer Durchsatz möglich ist. Zusätzlich kann die in diesem zweiten partiellen Kondensationsschritt freigesetzte Hitze dazu verwendet werden, Dampf zu liefern. Noch bevorzugter wird ein zweiter Trennschritt zu dieser Ausführungsform hinzugefügt, durchgeführt zwischen dem zweiten partiellen Kondensationsschritt und dem Absorptionsschritt, bei welchem eine erste konzentrierte Ammoniumcarbamatlösung vom zweiten Gas/Flüssigkeits-Gemisch abgetrennt wird. Der Vorteil hiervon, wie oben beschrieben ist, dass ein kleinerer Fluss zum Absorptionsschritt geht, was die Ladung dieses Schritts verringert. Ein weiterer Vorteil dieser Ausführungsform ist, dass sich die Zusammensetzung der ersten konzentrierten Ammoniumcarbamatlösung etwas von der der konzentrierten Ammoniumcarbamatlösung unterscheidet, welche aus dem Absorptionsschritt gewonnen wird, so dass diese beiden Lösungen für unterschiedliche Zwecke verwendet werden können. Es ist natürlich für die beiden konzentrierten Ammoniumcarbamatlösungen ebenfalls möglich, zur Weiterverarbeitung kombiniert zu werden. Es kann vorteilhaft sein, zusätzlich und vor dem ersten partiellen Kondensationsschritt den Druck des Gasgemisches auf zwischen 0,3 MPa und 7,5 MPa in einem Vorkompressionsschritt zu erhöhen. Dies ist besonders vorteilhaft, falls dieses Verfahren gemäß der Erfindung Teil eines Verfahrens zur Herstellung von Melamin ist, bei welchem der Reaktor bei einem niedrigen Druck, zum Beispiel atmosphärischem Druck betrieben wird.

[0023] Beim Anwenden jener Ausführungsformen des Verfahrens gemäß der Erfindung, bei welchen eine konzentrierte Ammoniumcarbamatlösung erhalten wird, enthält diese Lösung im Allgemeinen zwischen 25 und 50 Gew.-% NH_3 , zwischen 25 und 50 Gew.-% CO_2 und zwischen 1 und 30 Gew.-% H_2O . Aus dem Gasgemisch ist dann eine Menge an Wasser entfernt worden, was wie vorhergehend vermerkt, besonders vorteilhaft ist, wenn die konzentrierte Ammoniumcarbamatlösung für die Herstellung von Harnstoff verwendet wird. Zusätzlich ist gasförmiges NH_3 aus dem Gasgemisch gewonnen worden, welches jeder gewünschten Verwendung zugeführt werden kann. Das gasförmige NH_3 kann zum Beispiel, wenn das Verfahren gemäß der Erfindung auf ein Gasgemisch angewendet wird, welches in einem Verfahren zur Herstellung von Melamin erhalten wird, zum Melaminreaktor gespeist werden, um als Fluidisierungsgas zu dienen.

[0024] Die industrielle Anwendbarkeit der vorliegenden Erfindung ist wie vorher angezeigt nicht auf Einschluss in Verfahren zur Herstellung von Melamin beschränkt. Insbesondere Einschluss in Verfahren zur Herstellung von Harnstoff wird vorausgesehen. Zum Beispiel sind in herkömmlichen Verfahren zur Herstellung von Harnstoff Gasgemische vorhanden, aus welchen eine Ammoniumcarbamatlösung erhalten werden sollte. Unter herkömmlichen Harnstoffverfahren werden jene Verfahren verstanden, wo der Abfluss der Syntheszone vor der Ausführung von nachfolgenden Verfahrensschritten wie Abtrennung von nicht umgesetzten NH_3 und CO_2 und/oder Zerfall von Ammoniumcarbamate im Druck verringert wird.

[0025] Falls die vorliegende Erfindung auf Verfahren zur Herstellung von Harnstoff angewendet wird, wird das Gasgemisch vorzugsweise auf einen Druck bei oder leicht oberhalb des Drucks in der Harnstoff-Syntheszone, also auf einen Druck zwischen 12,5 MPa und 25 MPa und bevorzugter auf einen Druck zwischen 14 MPa und 22 MPa angehoben. Der Vorteil hiervon ist, dass der Wassergehalt des Stroms, welcher zur Harnstoff-Syntheszone zurückkehrt, verringert wird, was zu einer höheren Umwandlungsrate in der Syntheszone führt, in folgedessen die Rückgewinnung von nicht umgesetzten Bestandteilen durch einen verringerten technischen Aufwand erreicht werden kann (also verringerter Hitze- oder Dampfverbrauch, verringerter Verbrauch an Striping-Mittel).

[0026] Das Verfahren gemäß der Erfindung wird auf der Basis der folgenden Zeichnungen erläutert.

[0027] In den Zeichnungen zeigt [Fig. 1](#) eine Ausführungsform mit einem Kompressionsschritt, gefolgt von einem Absorptionsschritt;

[0028] [Fig. 2](#) zeigt eine Ausführungsform mit einem ersten partiellen Kondensationsschritt und einem Trennschritt, wobei ein Kompressionsschritt entweder vor dem ersten partiellen Kondensationsschritt stattfindet, oder zwischen dem Trennschritt und dem Absorptionsschritt;

[0029] [Fig. 3](#) zeigt eine Ausführungsform, bei welcher neben einem Kompressionsschritt, einem ersten partiellen Kondensationsschritt, einem Trennschritt und einem Absorptionsschritt auch ein zweiter partieller Kondensationsschritt stattfindet, wobei dieser Schritt zwischen dem ersten Trennschritt und dem Absorptionsschritt durchgeführt wird;

[0030] [Fig. 4](#) zeigt eine Ausführungsform, bei welcher im Vergleich zu [Fig. 3](#) ein zweiter Trennschritt zwischen dem zweiten partiellen Kondensationsschritt und dem Absorptionsschritt hinzugefügt worden ist;

[0031] [Fig. 5](#) zeigt eine Ausführungsform, bei welcher im Vergleich zu [Fig. 3](#) der Kompressionsschritt nach dem Trennschritt durchgeführt wird;

[0032] [Fig. 6](#) zeigt eine Ausführungsform, bei welcher im Vergleich zu [Fig. 5](#) ein zweiter Trennschritt hinzugefügt worden ist, welcher zwischen dem zweiten partiellen Kondensationsschritt und dem Absorptionsschritt durchgeführt wird;

[0033] [Fig. 7](#) zeigt eine Ausführungsform, bei welcher das Gasgemisch einem Vorkompressionsschritt unterworfen wird, gefolgt von entweder einem ersten partiellen Kondensationsschritt, Trennschritt, Kompressionsschritt und Absorptionsschritt, oder einer Folge von Verfahrensschritten wie in [Fig. 6](#);

[0034] [Fig. 8](#) zeigt eine Ausführungsform gemäß dem Stand der Technik.

[0035] Die erste Stelle der Zahlen in den Figuren ist die gleiche, wie die Zahl der Figur. Falls die letzten beiden Stellen der Zahlen von unterschiedlichen Figuren gleich sind, beziehen sie sich auf das gleiche Element.

[0036] In [Fig. 1](#) wird das Gasgemisch, welches zum Beispiel aus der Kühlzone eines Verfahrens zur Herstellung von Melamin kommt, durch Leitung **102** zu Kompressor **104** geleitet. Das Gasgemisch, von welchem der Druck erhöht worden ist, wird dann durch Leitung **106** zu Absorber **108** geleitet. Absorber **108** erhält ebenfalls flüssiges Ammoniak durch Leitung **110** und Wasser oder eine wässrige Lösung aus zum Beispiel Ammoniumcarbamat durch Leitung **112**. Leitungen **110** und **112** können gegebenenfalls kombiniert werden, um eine Leitung zu bilden. Durch Leitung **114** verlässt die Ammoniumcarbamatlösung Absorber **108** und durch Leitung **116** der Fluss an gasförmigem NH_3 .

[0037] [Fig. 2](#) zeigt Kondensator **218**, in welchem das Gasgemisch dem ersten partiellen Kondensationsschritt unterworfen wird. Ein Kühlmittel, zum Beispiel Wasser, wird durch Leitung **220** zugeführt und durch Leitung **222** entfernt. Das Gas/Flüssigkeits-Gemisch geht dann durch Leitung **224** zu Separator **226**. Von Separator **226** wird einerseits die Ammoniumcarbamat-Recyclatlösung durch Leitung **228** erhalten, während andererseits das konzentrierte Gasgemisch verfügbar wird, das durch Leitung **230** zu Absorber **208** läuft, welcher ferner wie unter [Fig. 1](#) beschrieben arbeitet. Es ist möglich für Kondensator **218** und Separator **226**, in einem Apparat kombiniert zu werden. In [Fig. 2](#) werden zwei mögliche Orte für Kompressor **204** mittels gepunkteter Linien gezeigt; entweder oberhalb von Kondensator **218**, so dass das durch Leitung **202** gelieferte Gasgemisch dem Kompressionsschritt unterworfen wird, oder oberhalb von Absorber **208**, so dass das konzentrierte Gasgemisch, welches aus Separator **226** kommt, dem Kompressionsschritt unterworfen wird.

[0038] [Fig. 3](#) zeigt eine Ausführungsform, bei welcher das Gasgemisch, welches in Kompressor **304** durch Leitung **302** eintritt, dem Kompressionsschritt unterworfen wird, wonach das Gasgemisch, von welchem der Druck erhöht worden ist, durch Leitung **328** Kondensator **318** betritt, wo die erste partielle Kondensation stattfindet. Das Gas/Flüssigkeits-Gemisch fließt dann durch Leitung **324** zu Separator **326**. Das konzentrierte Gasgemisch, welches Separator **326** verlässt, wird durch Leitung **334** zu einem nächsten Kondensator **336** geleitet, in welchem der zweite partielle Kondensationsschritt stattfindet. Kondensator **336** wird mittels eines Kühlmittels, zum Beispiel Wasser, gekühlt, das durch Leitung **338** zugeführt und durch Leitung **340** entfernt wird. Das zweite Gas/Flüssigkeits-Gemisch wird dann durch Leitung **342** zu Absorber **308** geleitet.

[0039] **Fig. 4** baut auf der Ausführungsform von **Fig. 3** auf, indem das zweite Gas/Flüssigkeits-Gemisch nach dem zweiten partiellen Kondensationsschritt, durchgeführt in Kondensator **436** durch Leitung **444** zu Separator **446** geleitet wird, in welchem der zweite Trennschritt durchgeführt wird. Die erste konzentrierte Ammoniumcarbamatlösung verlässt Separator **446** durch Leitung **448**, wonach der verbleibende Fluss durch Leitung **450** zu Absorber **408** geleitet wird.

[0040] Das Verfahren wie in **Fig. 5** gezeigt baut auf dem von **Fig. 2** auf; in diesem Fall wird Kompressor **504** unterhalb des ersten partiellen Kondensationsschritts (in Kondensator **518**) und des ersten Trennschritts (in Separator **526**) installiert. Der Kompressor wird mit dem konzentrierten Gasgemisch durch Leitung **552** gespeist. Der komprimierte Fluss aus Kompressor **504** wird durch Leitung **554** zu Kondensator **536** geleitet; hier findet der zweite partielle Kondensationsschritt statt. Das zweite Gas/Flüssigkeits-Gemisch wird dann durch Leitung **542** zu Absorber **508** geleitet.

[0041] **Fig. 6** zeigt, wie die Ausführung, wie in **Fig. 5** gezeigt, durch Installieren eines zweiten Separators **656**, in welchem der zweite Trennschritt stattfindet, gemäß der Erfindung weiter erweitert werden kann. Der zweite Separator **656** wird durch Leitung **642** mit dem Gas/Flüssigkeits-Gemisch gespeist. Das zweite Gas/Flüssigkeits-Gemisch wird in die erste konzentrierte Ammoniumcarbamatlösung, welche durch Leitung **658** entfernt wird, und ein stark konzentriertes Gasgemisch getrennt, welches durch Leitung **660** zu Absorber **608** geleitet wird.

[0042] **Fig. 7** zeigt die Situation, bei welcher ein Vorkompressionsschritt in Kompressor **762** durchgeführt wird, wonach das vorkomprimierte Gasgemisch durch Leitung **764** zu Kondensator **718** geleitet wird, wo der erste partielle Kondensationsschritt durchgeführt wird. Der Kompressionsschritt selbst folgt dann nach dem ersten partiellen Kondensationsschritt und dem ersten Trennschritt (durchgeführt in Separator **726**). Gegebenenfalls, und durch gepunktete Linien angezeigt, kann noch ein zweiter partieller Kondensationsschritt in Kondensator **736** durchgeführt werden und danach gegebenenfalls ein zweiter Trennschritt in Separator **756**, bevor der Absorptionsschritt in Absorber **708** stattfindet.

[0043] Unten wird die Erfindung auf der Basis des folgenden Beispiels veranschaulicht, wobei auch ein Vergleichsbeispiel angegeben wird.

Beispiel I

[0044] In Beispiel I wird von der wie in **Fig. 5** gezeigten Konfiguration Gebrauch gemacht. Die Zusammensetzungen der verschiedenen Flüsse werden in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

Fluss	502	524	552	528	554	542	514	510	512	516
NH ₃ (Gew.-%)	63	63	74	36	74	74	41	100	0	100
CO ₂ (Gew.-%)	18	18	17	20	17	17	39	0	0	0
H ₂ O (Gew.-%)	19	19	9	44	9	9	20	0	100	0
T [°C]	111	70	70	70	215	105	100	45	33	45
P [MPa]	0,6	0,6	0,6	0,6	2	2	2	2	2	2
Gew.-% Gas	100	71	100	0	100	55	0	0	0	100
Gesamt [t/h]	86	86	61	25	61	61	28	12	0,5	45

Vergleichsversuch A

[0045] Siehe **Fig. 8**. In Vergleichsversuch A wird ein Gasgemisch durch Leitung **802** zu Kondensator **818** geleitet, wo partielle Kondensation stattfindet. Das Gas/Flüssigkeits-Gemisch, welches aus Kondensator **818**

kommt, wird durch Leitung **866** zu Absorber **808** geleitet. Flüsse **802** und **866** werden keinem Kompressionsschritt unterworfen. Absorber **808** erhält auch einen flüssigen NH_3 -Fluss durch Leitung **810** und einen wässrigen Fluss durch Leitung **812**. Eine Ammoniumcarbamatlösung und ein gasförmiger NH_3 -Fluss verlassen Absorber **808** durch Leitung **814**, bzw. Leitung **816**. Zusammensetzungen der besagten Flüsse werden in Tabelle 2 unten angegeben.

Tabelle 2

Fluss	802	866	814	810	812	816
NH_3 (Gew.-%)	59	59	36	100	0	100
CO_2 (Gew.-%)	13	13	19	0	0	0
H_2O (Gew.-%)	28	28	45	0	100	0
T [°C]	119	73	72	45	33	5
P [MPa]	0,6	0,6	0,6	2	0,6	0,6
Gew.-% Gas	100	46	0	0	0	100
Gesamt [t/h]	81	81	53	12	1	41

[0046] Wie aus Beispiel I und Vergleichsversuch A offensichtlich ist, enthält die konzentrierte Ammoniumcarbamatlösung **514** von Beispiel 1 weniger Ammoniak (annähernd 11 t/h oder 41 Gew.-% von 28 t/h), als die Ammoniumcarbamatlösung **814** von Vergleichsversuch A (annähernd 19 t/h oder 36 Gew.-% von 53 t/h), trotz der Tatsache, dass Fluss 802 im Vergleichsversuch eine etwas niedrigere anfängliche Ammoniakkonzentration hat (59 Gew.-% gegenüber 63 Gew.-% für Fluss **502**). Zusätzlich enthält die konzentrierte Ammoniumcarbamatlösung **514** von Beispiel 1 einen niedrigeren Prozentsatz an Wasser (20 Gew.-%, fast 6 t/h), als die Ammoniumcarbamatlösung **814** von Vergleichsversuch A (45 Gew.-%, fast 24 t/h). Als Folge kann die konzentrierte Ammoniumcarbamatlösung **514** ohne weitere Verarbeitung, um ihren Wassergehalt zu verringern, bei der Herstellung von Harnstoff verwendet werden, was für Ammoniumcarbamatlösung **814** auf effiziente Weise nicht möglich ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Erhalten einer Ammoniumcarbamatlösung aus einem Gasgemisch, das mehr als 40 Gew.-% NH_3 , weniger als 50 Gew.-% CO_2 und weniger als 40 Gew.-% H_2O enthält und einen Druck zwischen 0,1 MPa und 4 MPa hat, welches einen Kompressionsschritt umfasst, bei welchem der Druck des Gasgemisches auf einen Druck zwischen 0,5 MPa und 25 MPa erhöht wird, gefolgt von einem ersten partiellen Kondensationsschritt, bei welchem das Gasgemisch in ein Gas/Flüssigkeits-Gemisch umgewandelt wird, welchem ein Absorptionsschritt folgt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, welches ferner einen ersten Trennschritt umfasst, bei welchem das Gas/Flüssigkeits-Gemisch in eine Ammoniumcarbamat-Recyclatlösung und ein konzentriertes Gasgemisch getrennt wird, das mehr als 60 Gew.-% NH_3 , weniger als 30 Gew.-% CO_2 und weniger als 10 Gew.-% H_2O enthält, wobei der Absorptionsschritt mit mindestens einem der folgenden beiden im Kompressionsschritt auf einen Druck zwischen 0,5 MPa und 25 MPa komprimierten Gemischen durchgeführt wird:

- dem Gasgemisch und/oder
- dem konzentrierten Gasgemisch.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, bei welchem das Gasgemisch komprimiert wird.

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, bei welchem nach dem ersten Trennschritt das konzentrierte gasförmige Gemisch einem zweiten partiellen Kondensationsschritt unterworfen wird, bei welchem ein zweites Gas/Flüssigkeits-Gemisch als Einspeisefluss für den Absorptionsschritt gebildet wird.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, bei welchem eine erste konzentrierte Ammoniumcarbamatlösung von dem zweiten Gas/Flüssigkeits-Gemisch in einem zweiten Trennschritt abgetrennt wird, durchgeführt zwischen dem zweiten partiellen Kondensationsschritt und dem Absorptionsschritt.

6. Verfahren gemäß Anspruch 2, bei welchem der Kompressionsschritt nach dem ersten Trennschritt durchgeführt wird.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, bei welchem das konzentrierte gasförmige Gemisch einem zweiten partiellen Kondensationsschritt unterworfen wird, durchgeführt zwischen dem Kompressionsschritt und dem Absorptionsschritt, bei welchem ein zweites Gas/Flüssigkeits-Gemisch als Einspeisefluss für den Absorptionsschritt gebildet wird.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, bei welchem eine erste konzentrierte Ammoniumcarbamatlösung vom zweiten Gas/Flüssigkeits-Gemisch in einem zweiten Trennschritt abgetrennt wird, durchgeführt zwischen dem zweiten partiellen Kondensationsschritt und dem Absorptionsschritt.

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6–8, bei welchem vor dem ersten partiellen Kondensationsschritt der Druck des Gasgemisches in einem Vorkompressionsschritt auf zwischen 0,3 MPa und 7,5 MPa erhöht wird.

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2–9, bei welchem die konzentrierte Ammoniumcarbamatlösung zwischen 25 und 50 Gew.-% NH_3 , zwischen 25 und 50 Gew.-% CO_2 und zwischen 1 und 30 Gew.-% H_2O umfasst.

11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1–10, bei welchem das Gasgemisch in einem Verfahren für die Herstellung von Melamin erhalten worden ist.

12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1–10, bei welchem das Gasgemisch in einem Verfahren für die Herstellung von Harnstoff erhalten worden ist.

Es folgen 8 Blatt Zeichnungen

FIG. 1

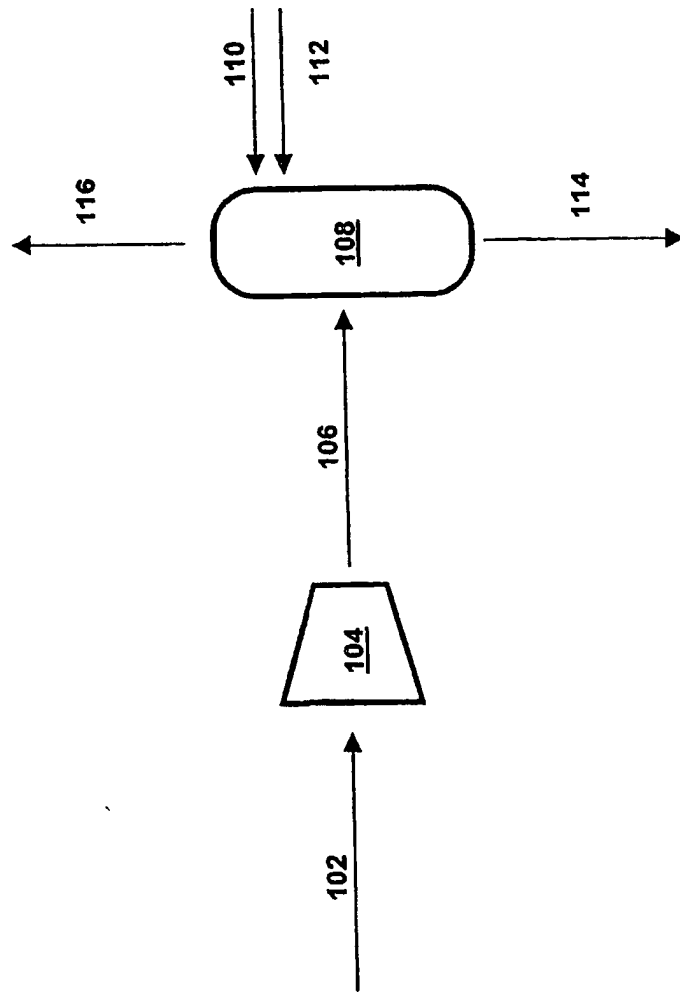


FIG. 2

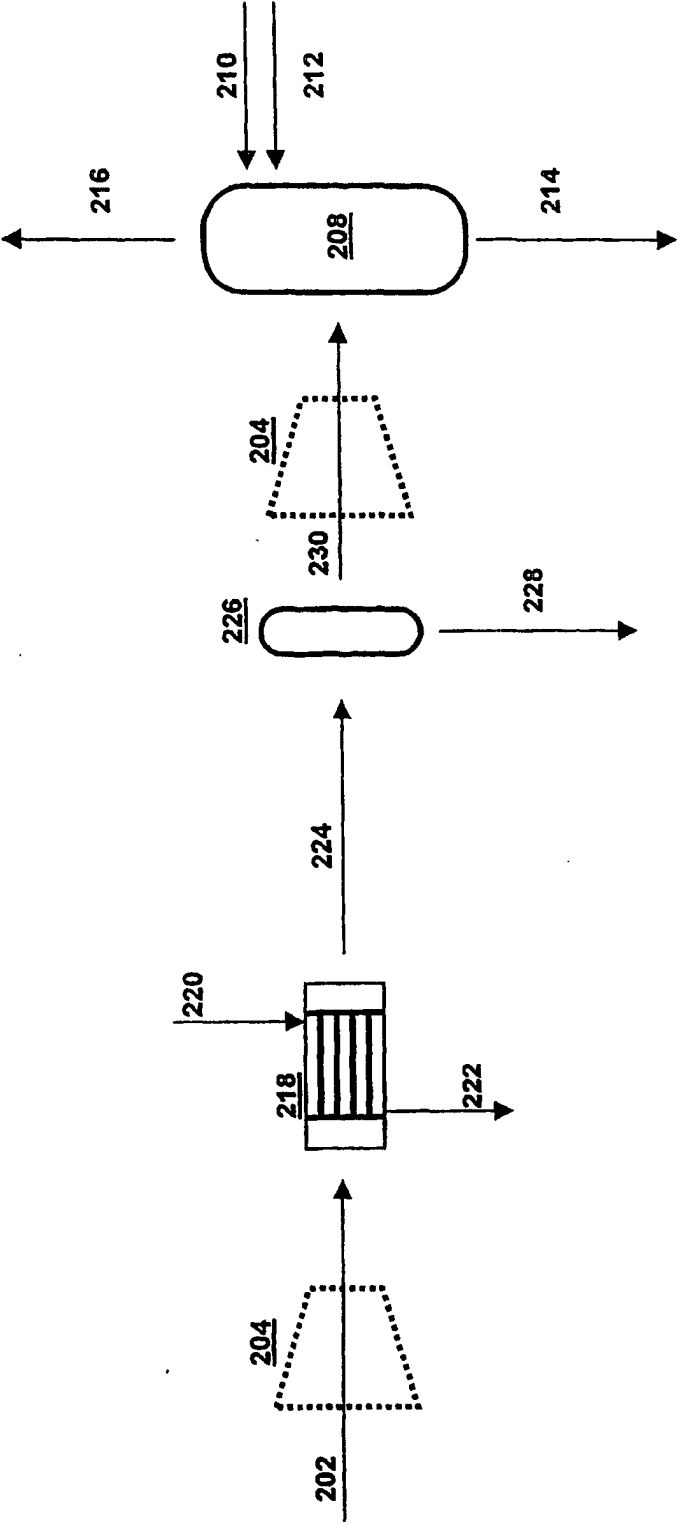


FIG. 3

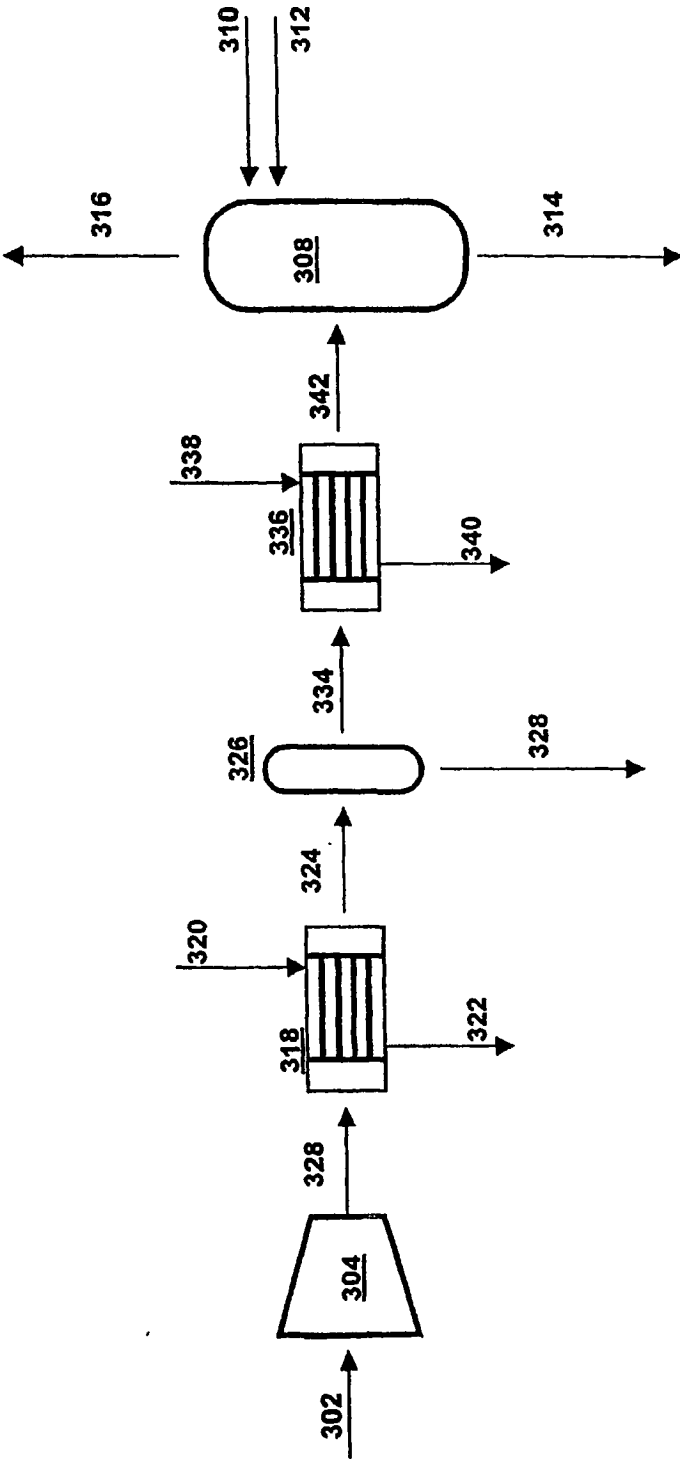


FIG. 4

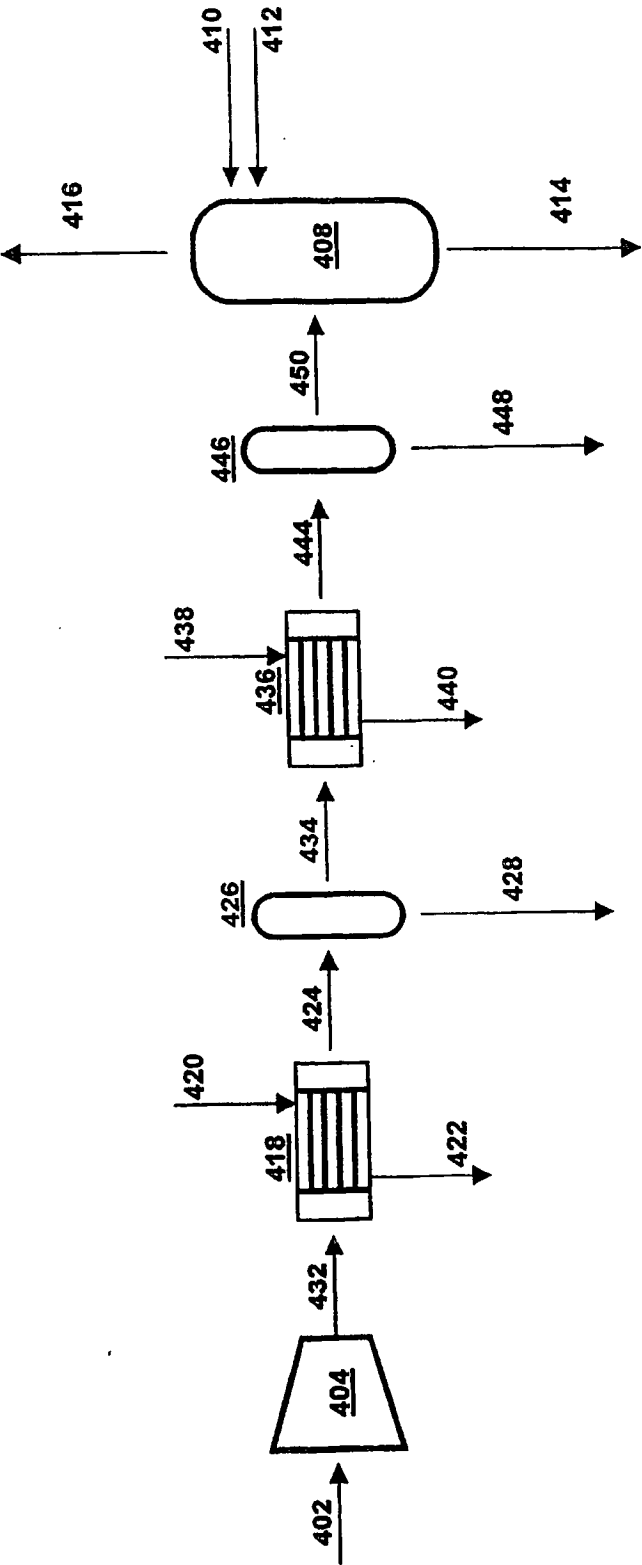


FIG. 5

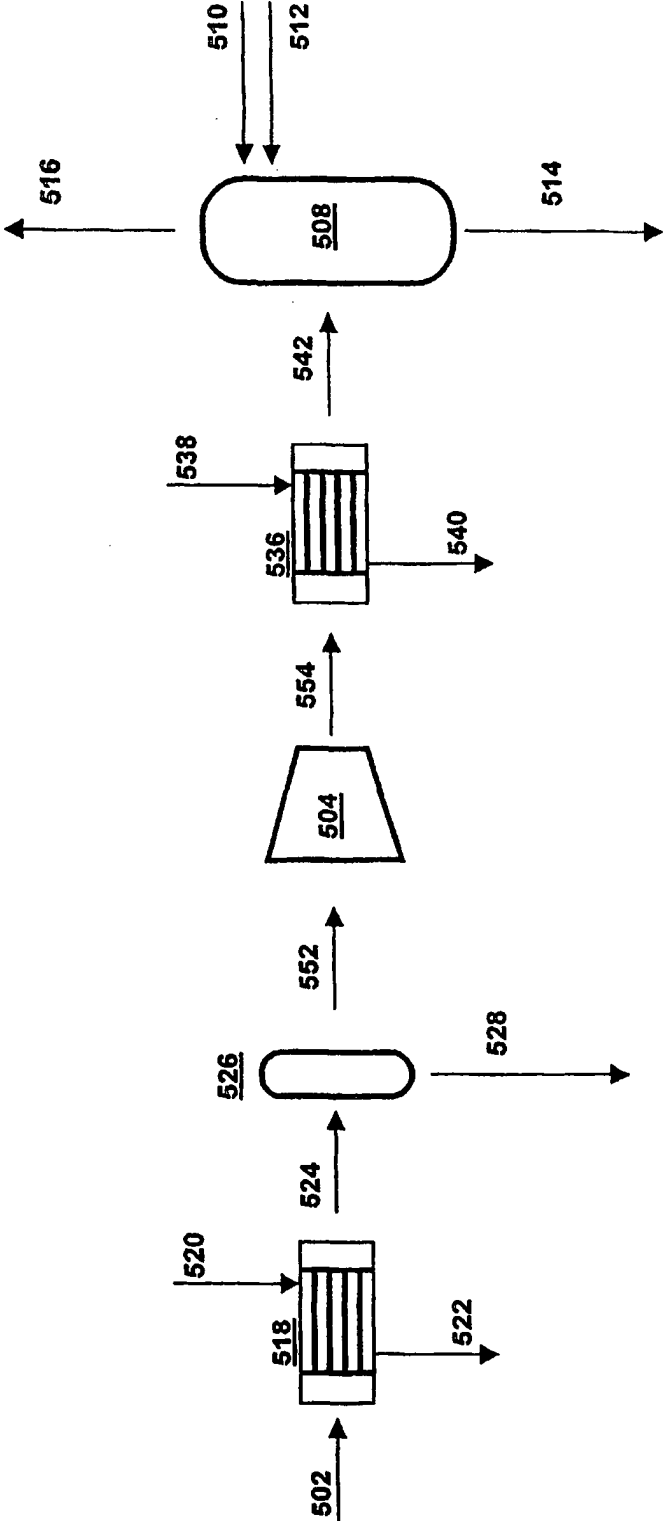


FIG. 6

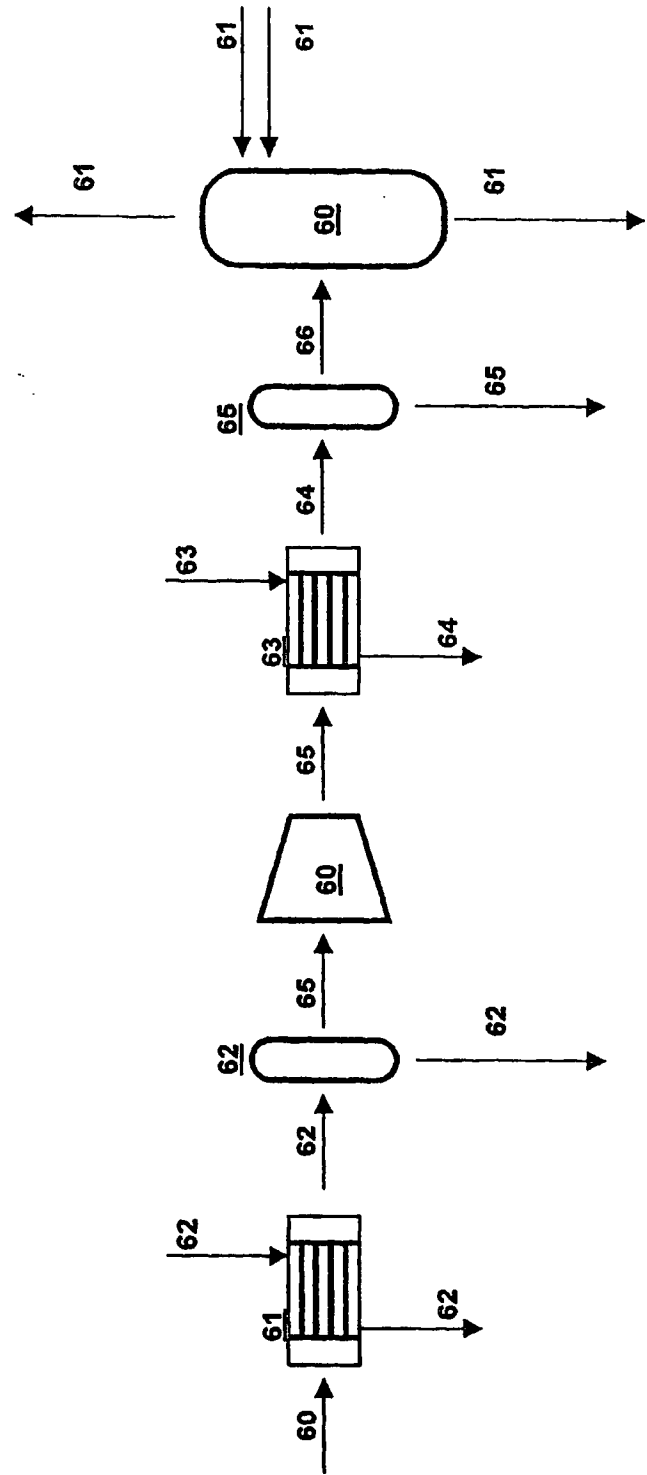


FIG. 7

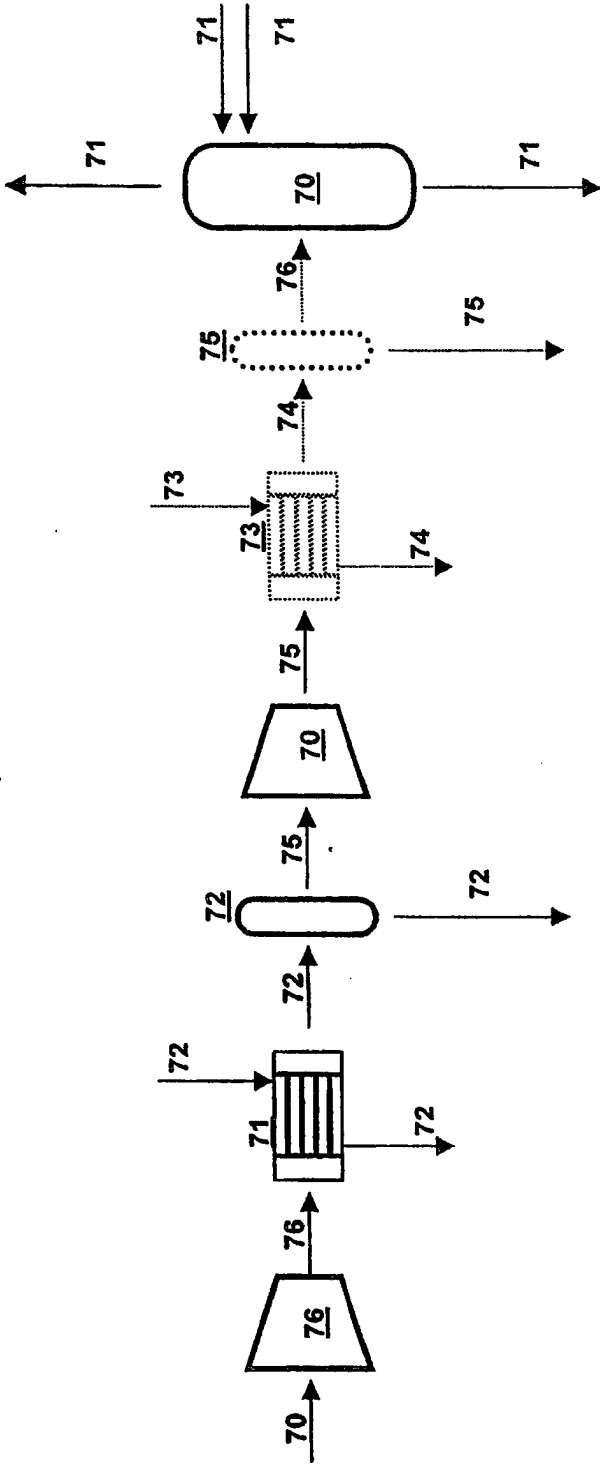


FIG. 8

