



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8203941**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor de bereiding van ureum.**
- ⑤1 Int.Cl³: C07C 126/08, C07C 126/02.
- ⑦1 Aanvrager: Toyo Engineering Corporation te Tokio.
- ⑦4 Gem.: Ir. L.W. Kooy c.s.
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuiperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

- ②1 Aanvraag Nr. 8203941.
- ②2 Ingediend 12 oktober 1982.
- ③2 Voorrang vanaf 16 oktober 1981.
- ③3 Land van voorrang: Japan (JP).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 164150/81 .
- ⑥2 --

- ④3 Ter inzage gelegd 16 mei 1983.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Werkwijze voor de bereiding van ureum.

Deze uitvinding betreft een verbeterde werkwijze voor de bereiding van ureum, en meer in het bijzonder een werkwijze met een betere warmte-economie.

5 Met de tegenwoordig omhoog vliegende prijzen voor energie streeft men bij de ureumsynthese ook naar zo goed mogelijke herbenutting van de vrijkomende energie, en waar er toch warmte-energie overblijft naar het leveren van bruikbare stoom. Het stoomverbruik wordt bij de ureumsynthese uitgedrukt als een verschil tussen vrijkomende stoom van lage
10 druk en benodigde stoom van hoge druk. Als dat verschil kleiner wordt is er sprake van een verbetering van de werkwijze.

Eén van de onderdelen van de ureumsynthese is het zogenaamde "strippen". Daarbij worden niet omgezet ammoniumcarbamaat en overmaat ammoniak uitgeblazen met
15 kooldioxyde of ammoniak die ook als uitgangsstoffen dienen, hetgeen bij dezelfde druk (20 atmosfeer of meer) als de eigenlijke synthese gebeurt, maar wel onder verwarming. Het vrijkomende gasmengsel, dat uit ammoniak en koolzuur bestaat (gedeeltelijk uitgestript en gedeeltelijk gebruikt voor het strippen) wordt
20 bij in wezen dezelfde druk gecondenseerd en met de daarbij vrijkomende warmte wordt lage druk-stoom van 2-5 ato geproduceerd. Er is zoveel van die lage druk-stoom dat men er van overhoudt, ook nadat men het in elk mogelijke situatie van de bereiding benut heeft. Aan de andere kant wordt het effluent van
25 de synthese, na het ontleden en het afscheiden van de niet omgezette stoffen met kooldioxyde, onderworpen aan een ontleding bij lage druk (1-5 ato) om in wezen alle overblijvende en niet omgezette stoffen te ontleden en te verwijderen. Verder bevat het effluent van de ureum-synthese, verkregen bij strippen
30 met ammoniak, nog heel veel ammoniak. Het ondergaat dan een

ontleding bij matige druk (10-25 ato) en daarna een ontleding bij lage druk (1-5 ato). Stoom van hoge tot lage druk wordt als warmtebron voor deze twee bewerkingen bij matige druk en lage druk gebruikt. Als algemene regel komt er bij dit strippen 5 veel stoom van lage druk vrij, maar wordt er aan de andere kant erg veel stoom van hoge druk verbruikt want, ook al gaat het strippen gemakkelijker naarmate de druk lager is, de opbrengst aan ureum is laag als de synthese bij lage druk gebeurt en het reactiemengsel bevat dan veel niet omgezette stoffen zodat dan meer stoom van hoge druk nodig is voor de 10 ontleding en voor het afvoeren van de niet omgezette stoffen.

Om de beschreven moeilijkheden te overwinnen wordt het nodig de ureumsynthese met een grotere overmaat ammoniak uit te voeren en druk en temperatuur daarbij te 15 verhogen. Maar dat leidt weer tot een andere moeilijkheid, want het strippen moet dan ook bij hogere druk gebeuren. Natuurlijk is het mogelijk het strippen bij hogere temperaturen uit te voeren zodat dat gemakkelijker gaat, maar strippen bij hogere temperatuur heeft het nadeel dat het ontstane ureum dan 20 meer hydrolyse ondergaat.

Deze uitvinding beoogt een ureumsynthese met een verbeterde wijze van strippen met koolzuur, die minder stoom van hoge druk verbruikt en toch bruikbare stoom van lage druk levert.

Deze uitvinding verschaft een werkwijze voor het bereiden van ureum waarbij men bij geëigende druk en temperatuur ammoniak en kooldioxyde in een reactiezone laat reageren, overmaat ammoniak en niet omgezet ammoniumcarbamaat uit het aldus verkregen reactiemengsel afscheidt als 30 gasmengsel dat ammoniak en koolzuur bevat, men het gasmengsel naar de synthesezone recirculeert en men ureum verkrijgt uit een waterige oplossing die men bij afscheiden van overmaat ammoniak en niet omgezet ammoniumcarbamaat overhoudt, welke werkwijze achtereenvolgens de volgende stappen omvat:

35 (a) de ureumsynthese gebeurt bij een temperatuur van 170° tot 195°C en een druk van 160 tot 190 ato

en met in de synthesezone een molverhouding tussen in totaal
aangevoerd ammoniak en totaal aangevoerd kooldioxyde van 3,5:1
tot 5,0:1, en een inert gas dat zuurstof, ammoniak en kool-
dioxyde bevat, met dezelfde druk als in de ureumsynthese wordt
5 afgescheiden van de ureumbevattende smelt,

(b) de ureumbevattende smelt uit stap
(a) ondergaat een rectificatie bij dezelfde druk als in de
ureumsynthese bij temperaturen van 170° tot 205°C met kooldi-
oxyde in een hoeveelheid van ten minste 60 % van de als uit-
10 gangsstof ingezette hoeveelheid dat 0,5 tot 5,0 vol.% lucht
als corrosieremmer bevat zodat het niet omgezette ammoniumcar-
bamaat ontleedt en verdampt en samen met de overmaat ammoniak
als gasmengsel afgescheiden wordt,

(c) het effluent van de ureumsynthese
15 uit stap (b) ondergaat een middendruk-ontleding bij drukken
tussen 12 en 25 ato zodat resterend ammoniak en koolzuur uit
dat effluent afgescheiden worden en men een ureum-oplossing
verkrijgt die nog ammoniak en koolzuur tot een totaal gehalte
van 5-12 gew.% bevat,

20 (d) de druk van de ureum-oplossing
uit stap (c) wordt tot 1-5 ato verlaagd, waardoor de laatste
resten ammoniak en koolzuur uit de ureum-oplossing afgeschei-
den worden en men een mengstroom van een andere ureum-oplos-
sing en een ammoniak en koolzuur bevattend gas krijgt,

25 (e) de bij (d) verkregen mengstroom
wordt onder dezelfde druk verhit en ondergaat dan een adiabati-
sch strippen met koolzuur in een hoeveelheid van 1 tot 10 %
van de als uitgangsstof ingezette hoeveelheid koolzuur, zodat
de grootste hoeveelheid van het nog in de ureum-oplossing res-
30 terende ammoniak en koolzuur als gas afgescheiden worden en
men een waterige ureum-oplossing verkrijgt die in hoofdzaak vrij
van ammoniak en koolzuur is, welke waterige ureum-oplossing
vervolgens geconcentreerd en afgemaakt wordt,

(f) het in stap (e) afgescheiden
35 ammoniak en koolzuur worden in water, een verdunde waterige
ammoniumcarbonaat-oplossing of een andere waterige ureum-op-

lossing geabsorbeerd, en in de aldus verkregen waterige oplossing worden het in stap (c) uit het reactiemengsel afgescheiden ammoniak en koolzuur geabsorbeerd bij dezelfde druk als in de middendruk-ontleding van stap (c),

5 (g) het in stap (f) verkregen absorbaat dat ammoniak en koolzuur bevat wordt in contact gebracht met het in stap (b) afgescheiden gasmengsel van ammoniak en koolzuur bij dezelfde druk als in de ureumsynthese, zodat ammoniak en koolzuur althans gedeeltelijk uit het gasmengsel gecondenseerd worden in die mate dat de temperatuur in de synthese-
10 zone binnen een bepaald traject blijft, en de vrijkomende condensatiewarmte wordt afgevoerd, en

(h) het condensaat en het niet gecondenseerde gasmengsel dat ammoniak en koolzuur bevat, (beiden
15 in stap (g) verkregen) worden naar de ureumsynthese in stap (a) gerecirculeerd.

Bij voorkeur past men bij deze werkwijze nog de volgende verfijningen toe:

(i) Het in stap (b) verkregen synthese-
20 effluent ondergaat een uitspoelen bij dezelfde druk als in de middendruk-ontleding van stap (c) en die middendruk-ontleding van stap (c) gebeurt onder verhitting met de absorptiewarmte die in stap (g) vrijkomt (eventueel met aanvullende stoom),

(ii) Voordat de druk van het inerte
25 in stap (a) vrijgekomen gas verlaagd wordt wordt een deel van het daarbij behorende ammoniak en koolzuur gewassen met het onder druk staande absorbaat van stap (f) en de verkregen oplossing wordt in stap (g) als absorbens gebruikt en dan ondergaat het inerte gas de behandeling van stap (f),

30 (iii) Het bij het strippen in stap (b) overgehouden synthese-effluent ondergaat een warmtewisseling met de mengstroom die men in stap (d) verkrijgt,

(iv) Stap (f) gebeurt bij temperaturen
35 van 80° tot 120°C en althans een deel van de warmte die bij de absorptie van ammoniak en koolzuur vrijkomt wordt bij het concentreren benut, en

(v) met de condensatiewarmte die in stap (g) vrijkomt wordt stoom van 2-7 ato opgewekt.

5 In de hierbij behorende tekeningen is figuur 1 een stroomschema van één uitvoeringsvorm van de uitvinding, zonder indirecte warmte-uitwisseling, en is figuur 2 een stroomschema van een andere uitvoeringsvorm met inerte warmte-uitwisseling en een aanvullend uitwassen van het inerte gas.

10 Deze uitvinding is bijzonder geschikt voor een ureumsynthese waarbij men een grote overmaat ammoniak gebruikt, hoewel hij ook toegepast kan worden bij de gebruikelijke ureumsynthese met kleine overmaat ammoniak. In het algemeen bedoelt men met een "ureumsynthese met grote overmaat ammoniak" een werkwijze waarbij de molverhouding tussen totaal
15 aangevoerd ammoniak tot totaal aangevoerd kooldioxyde 3,5:1 of hoger is, in vele gevallen ongeveer 4:1. De ureumsynthese wordt dan in het algemeen uitgevoerd met een druk tussen 200 en 250 ato en een temperatuur tussen 190° en 200°C . De syntheseverhouding is dan wel 65-72 %. Als men probeert het aldus verkregen reactiemengsel te strippen onder dezelfde druk als in de
20 synthese zelf is een temperatuur van ten minste 205°C beslist nodig. Daar de hoge syntheseverhouding in zo'n geval bereikt wordt door de aanwezigheid van een grote overmaat ammoniak gaat de hydrolyse van het gevormde ureum ook gemakkelijker als
25 men probeert een groot deel van het ammoniak te verwijderen bij temperaturen hoger dan in de ureumsynthese.

30 In stap (a) wordt de NH_3/CO_2 -molverhouding tussen 3,5:1 en 5,0:1 gekozen en de druk tijdens en na het strippen op een waarde tussen 160 en 190 ato. Bij drukken beneden 160 ato krijgt men geen behoorlijke syntheseverhouding en ook niet de gewenste hoge condensatietemperatuur. Aan de andere kant, als de druk boven 190 ato komt heeft men het nadeel dat de temperatuur voor het strippen dan erg hoog moet zijn.

35 In stap (b) wordt de striptemperatuur tussen 170° en 205°C gekozen. Beneden 170°C is de afscheiding

van de ongewenste stoffen onvoldoende, terwijl bij temperaturen boven 205°C de eerder genoemde overmatige hydrolyse optreedt. In het effluent van de ureumsynthese kiest men het totale gehalte aan ammoniak en koolzuur normaliter tussen 14 en 30 gew.%. Een totaal gehalte beneden 14 % zou zeker wenselijk zijn, maar daarvoor zijn hogere temperaturen nodig, die tot de hierboven genoemde ongewenste hydrolyse van ureum leiden. Als het totale gehalte boven de 30 gew.% komt wordt bij absorptie van het gasmengsel uit de middendruk-ontleding veel meer warmte ontwikkeld dan bij het concentreren nodig is, hetgeen alleen maar tot meer verbruik van koelwater leidt.

Het rectificeren gebeurt onder adiabatische omstandigheden of onder mild koelen voordat men onder verhitting gaat strippen. Doordat er een rectificatie mee ingebouwd is kan men met succes een reactiemengsel gaan strippen dat verkregen was bij een ureumsynthese met grote overmaat ammoniak, ook al werd het strippen van een dergelijk reactiemengsel tot nog toe "moeilijk" gevonden. Een deel van de overmaat ammoniak die in het synthesesmengsel aanwezig is wordt namelijk door warmte ontwikkeld bij het absorberen van strippend koolzuur tot verdampen gebracht. Als een gevolg daarvan wordt de molverhouding van ammoniak tot koolzuur in het synthesesmengsel lager, en wel zo veel lager dat een doeltreffend strippen met koolzuur mogelijk is. Het effect van de rectificatie wordt dan ook groter naarmate een hogere molverhouding ammoniak/kooldioxyde in de synthese ingesteld wordt.

De hoeveelheid koolzuur die men bij het strippen gebruikt is ten minste 60 % van de hoeveelheid koolzuur die als uitgangsstof voor de ureum-synthese gebruikt wordt, want die synthese gebeurt met een overmaat ammoniak. Het effect van het strippen wordt aanzienlijk kleiner indien daarbij minder koolzuur gebruikt wordt. Het bij het strippen gebruikte koolzuur bevat lucht, die als corrosieremmer dient.

Lucht, dat de stripper, de carbamaat-condensor en de reactieautoclaaf tegen corrosie moet beschermen wordt onderin de stripper van te voren met het als uit-

gangsstof te gebruiken koolzuur gemengd. De hoeveelheid lucht kan variëren van 0,5 tot 5,0 vol.%. Met minder dan 0,5 % heeft men niet genoeg effect, en met meer dan 5,0 vol.% wordt het effect niet verder groter. In tegendeel, gebruik van overmaat
5 lucht leidt tot zulke nadelen als een lagere opbrengst van de synthese en het meenemen van veel ammoniak en koolzuur in stap (a), waardoor men grotere apparatuur nodig zou hebben voor het behandelen van het inerte gas. Om het volume van het in de middendruk-ontleding te gebruiken water (dat bij het lage druk-
10 spoelen weer verdampt moet worden) zoveel mogelijk te beperken ondergaat het effluent van de ureumsynthese na het strippen soms een warmtewisseling met een mengstroom verkregen uit de middendruk-ontleding voordat men de druk van het effluent tot die van stap (c) verlaagt. Het effect van die warmteuitwisseling wordt groter naarmate de striptemperatuur hoger was. Dit
15 warmteuitwisselen leidt uiteindelijk ook tot het verminderen van de hoeveelheid water die naar de synthesezone terug te voeren ammoniak en koolzuur met zich meedragen, wat bijdraagt tot een betere syntheseverhouding. Maar het effect van het afkoelen van het reactiemengsel dat nog de middendruk-ontleding moet ondergaan, wordt kleiner naarmate de temperatuur van dat effluent na zijn afkoelen omlaag gaat. Algemeen gesproken mag men niet meer effect verwachten, zelfs niet als dat effluent nog verder afgekoeld wordt dan in de hierboven genoemde warmte-
20 uitwisseling.

Bij de middendruk-ontleding van stap (c), waarin het reactiemengsel een verdergaande ontleding ondergaat, kan variëren van 12 tot 25 ato. Onder de benedengrens is het onmogelijk de absorptietemperatuur voor het gasmengsel uit
30 de middendruk-ontleding boven 80°C te krijgen, en de door absorptie vrijkomende warmte kan dan niet voor het concentreren benut worden. Bovendien treedt er dan nog een ander probleem op, namelijk dat ammoniumcarbamaat na de absorptie uit de oplossing afgezet kan worden. Aan de andere kant maken drukken boven de
35 genoemde bovengrens het nodig dat de middendruk-ontleding bij nog hogere temperaturen plaats vindt, wat weer tot problemen

zoals sterkere ureum-hydrolyse en overmatige vorming van biureet leidt.

5 Bij de middendruk-ontleding kan het reactiemengsel een verdergaande ontleding ondergaan terwijl het op temperatuur blijft, bijvoorbeeld tussen 160° en 170°C , zonodig met stoom, zodat het totale gehalte aan ammoniak en koolzuur dat dan nog in het reactiemengsel blijft tussen 5 en 12 gew.% komt. Als de temperatuur door het verhitten met stoom te laag is of het reactiemengsel te veel niet omgezette stof-

10 fen bevat kan de absorptie van het gasmengsel uit de middendruk-ontleding in de daarop volgende absorptiekolom niet genoeg absorptiewarmte ontwikkelen, en dan niet de warmtebehoefte van het concentreren dekken.

Opgemerkt wordt dat het de voorkeur verdient de middendruk-absorptie bij 80° tot 120°C uit te voeren. Beneden 80°C heeft men bepaalde problemen met een lagere koel-werkzaamheid door de afzetting van ammoniumcarbamaat en een plaatselijk verstoppfen. Aan de andere kant leiden temperaturen boven 120°C tot een onvoldoende absorptie. Bovendien

20 maken zulke hogere temperaturen het terugwinnen achter de lage druk-ontleding (de absorptie) moeilijk.

Bij de middendruk-ontleding gebeurt de verwarming niet alleen door stoom van buitenaf. Althans een deel van de warmte is absorptiewarmte die in de condensor van

25 stap (g) vrijkomt en die door warmtewisseling in de middendruk-ontleding ingevoerd wordt. Het is namelijk mogelijk de condensor in twee gelijke helften te verdelen en één helft als verwarming voor de middendruk-ontleding te gebruiken. Dit maakt het mogelijk althans een deel van de (van buitenaf aan te voeren) stoom van hoge druk te besparen. Tegelijkertijd vermindert dit de hoeveelheid stoom van lage druk die men uit de

30 condensor af moet voeren. Hoewel het succes van de beschreven verwarmingsmethode afhankelijk is van het verband tussen werkomstandigheden in de stripper en condensor en in de middendruk-ontleding wordt dit voordeliger naarmate het verschil in werkdruk tussen stripper/condensor en middendruk-ontleding groter is.

35

In stappen (d) en (e) ligt de werkdruk bij voorkeur tussen 1 en 5 ato. Beneden 1 ato is er erg veel absorptiemedium zoals water, verdunde ammoniumcarbonaat-oplossing of waterige ureum-oplossing, nodig voor het absorberen van het ammoniak en koolzuur die in stappen (d) en (e) vrijkomen. Tengevolge daarvan wordt een grote hoeveelheid water in de synthese ingevoerd, wat tot een belangrijke verlaging van de opbrengst leidt. Aan de andere kant zijn hoge temperaturen nodig als men tracht niet omgezette stoffen boven 5 ato zo goed mogelijk af te scheiden. Deze hoge temperaturen hebben het bezwaar dat de hydrolyse van ureum en de vorming van biureet bevorderd worden en dat de in stap (g) opgewekte stoom dan niet gebruikt kan worden. Bij de lage druk-ontleding van stap (e) gebeurt het strippen onder adiabatische omstandigheden met koolzuur in een hoeveelheid van 1 tot 10 % van wat in totaal ingezet wordt zodat de hoeveelheid ammoniak die dan nog in de ureum-oplossing achterblijft zo klein mogelijk wordt, daar het in de lagedruk-ontleding ingevoerde koolzuur bij dat strippen tot een lagere partiële ammoniak-spanning bij het terugwinnen van ammoniak en koolzuur leidt; de hoeveelheid water die men bij dat terugwinnen nodig heeft kan daardoor kleiner zijn. Deze vermindering in hoeveelheid water als absorptiemedium in het terugwinnen bij lage druk leidt ook tot minder water dat met ammoniak en koolzuur naar de synthesezone teruggaat, wat alles bij elkaar tot een betere syntheseverhouding leidt.

Het bovengenoemde strippen gebeurt onder adiabatische omstandigheden om de temperatuur van de ureum-oplossing, waaruit het ammoniak weggestript is, te verlagen en de ongewenste biureet-vorming te onderdrukken. Indien bij het strippen minder koolzuur gebruikt wordt dan hierboven aangegeven is heeft dat geen merkbaar effect. Als daarentegen meer koolzuur dan de aangegeven bovengrens gebruikt wordt leidt dat tot het bezwaarlijke afzetten van ammoniumcarbamaat in de bij lage druk werkende zone voor het terugwinnen van ammoniak en koolzuur en wordt ook de absorptiewarmte van het koolzuur minder goed benut. Deze nadelen zijn groter dan het betere

strippen door dat vele koolzuur. Dus moet de hoeveelheid koolzuur binnen het aangegeven traject liggen.

Voor het absorberen bij lage druk in stap (f) kunnen water, een verdunde waterige ammoniumcarbonaat-oplossing en een waterige ureum-oplossing dienen. De waterige ureum-oplossing uit stap (e) bevat niet meer dan 1 % niet omgezet ammoniak en koolzuur. Deze stoffen worden bij het concentreren en afmaken na stap (e) afgescheiden en tijdelijk als verdunde waterige ammoniumcarbonaat-oplossing opgevangen. Normaliter wordt slechts een deel van de waterige ammoniumcarbonaat-oplossing direct als absorbens bij de lagedruk-absorptie gebruikt en wordt de rest geconcentreerd en pas dan in de lage druk-absorptie ingevoerd. Maar als een ureum met minder dan 0,3 % biureet gewenst is wordt ureum onder vacuum uit de waterige ureum-oplossing van stap (e) gekristalliseerd en blijft biureet in de moederloog achter. Daar de aldus verkregen moederloog een waterige ureum-oplossing is die praktisch vrij van ammoniak en koolzuur is kan het als absorbens bij die lagedruk-absorptie dienen. Maar als absorptievloeistof is men niet tot die moederloog beperkt. Bijvoorbeeld is het mogelijk een waterige ureum-oplossing te gebruiken die als nevel verkregen was bij het concentreren en afmaken van het hoofdprodukt. Bij een dergelijk gebruik van waterige ureum-oplossing als absorbens wordt de genoemde, teruggewonnen, verdunde waterige ammoniumcarbonaat-oplossing in de bij lage druk werkende absorptiezone gebracht nadat het eerst in zijn geheel geconcentreerd was. Daarom gebruikt men het water eerder voor het uitwassen van het inerte gas dat zich in de bij lage druk werkende absorptiezone opgehoopt heeft dan slechts één enkele keer als absorbens. Deze praktijk wordt aangenomen om ammoniak en koolzuur terug te winnen voordat men het inerte gas aflaait.

Het verdient de voorkeur als condensatietemperatuur voor het gasmengsel uit het hierboven beschreven strippen bij dezelfde druk als in de ureum-synthese een temperatuur te kiezen die ten minste 5°C hoger dan de verzadigingstemperatuur is, indien de condensatiewarmte voor het op-

werken van stoom gebruikt moet worden. Als de verzadigings-temperatuur bijvoorbeeld 155°C is is de condensatietemperatuur van het gasmengsel bij voorkeur 160°C of hoger.

De hoeveelheden ammoniak en koolzuur die in de carbamaat-condensor gecondenseerd moeten worden worden bepaald door de beoogde temperatuur van de produktstroom die men uit de synthesezone wil afvoeren. Als namelijk eenmaal bij deze synthese de druk, de verhouding van totaal ammoniak tot totaal koolzuur en de verhouding van water tot totaal koolzuur gekozen zijn is de samenstelling van het verkregen gesmolten ureum in hoofdzaak bepaald door de temperatuur in de synthesezone. Aan de andere kant wordt de temperatuur in de synthesezone hoofdzakelijk op peil gehouden door de warmte die bij de vorming van ammoniumcarbamaat uit ammoniak en koolzuur vrijkomt. Daardoor worden de hoeveelheden ammoniak en koolzuur die in de carbamaat-condensor gecondenseerd moeten worden bepaald door de beoogde temperatuur van de af te voeren ureum-smelt. Als de temperatuur in de synthesezone namelijk hoger is dan beoogd worden er meer ammoniak en koolzuur gecondenseerd. Aan de andere kant worden er minder ammoniak en koolzuur gecondenseerd als de temperatuur in de synthesezone lager is dan waarop men mikt. Terzijde wordt opgemerkt dat het wenselijk is de druk van de stoom tussen 2 en 7 ato te houden. Een lagere druk betekent dat die stoom van geen of beperkt nut is doordat die al heel gauw gaat condenseren. Aan de andere kant verdient een stoomdruk boven 7 ato zeker de voorkeur, als dat maar mogelijk zou zijn. Maar wegens de omstandigheden bij de ureumsynthese is de druktoename slechts beperkt tot 2-3 atm boven de bovengrens, zelfs als het zou lukken daar bovenuit te komen. Als men op industriële schaal stoom van zo hoge druk wil krijgen krijgt men met corrosieproblemen te maken en heeft men ook een condensor met overmatig groot koelend oppervlak nodig. Maar stoom met een druk tussen 2 en 7 ato is voor de meeste toepassingen heel erg geschikt. Dus wordt de bovengrens van de stoomdruk op 7 ato gesteld.

Indien in stap (a) de temperatuur,

gezien de daar heersende druk, betrekkelijk hoog is is het doeltreffend het inerte gas dat in stap (a) vrijkomt en ammoniak en kolzuur bevat met de onder druk gebrachte oplossing uit stap (f) te wassen voordat men het inerte gas tot de in
5 stap (f) heersende druk ontlaat. Een hoge reactietemperatuur leidt namelijk tot meer ammoniak en koolzuur in het inerte gas en dus tot een verhoogd warmteverlies in stap (f). Met dat uitwassen is het mogelijk dat warmteverlies te vermijden. Daar slechts een deel van het inerte gas uitgewassen wordt heeft
10 men met het uitgewassen gasmengsel geen gevaar voor ontploffing.

In de werkwijze volgens de uitvinding worden de omstandigheden van de diverse procesonderdelen op ingenieuze wijze gecombineerd zodat men bij de ureumsynthese minder stoom van hoge druk verbruikt en minder stoom van lage
15 druk krijgt, Hierna komen specifieke voorbeelden van effecten waartoe deze uitvinding kan leiden.

(1) In een ureumsynthese met grote overmaat ammoniak kan men doeltreffend met koolzuur strippen hoewel zo'n combinatie tot nog toe moeilijk toepasbaar werd geacht.

20 (2) Bij de gebruikelijke ureumsynthese met strippen was het verbruik aan stoom van hoge druk (en dus ook het vrijkomen van stoom van lage druk) hoog. Met deze uitvinding is het mogelijk de hoeveelheid voor het strippen benodigde stoom van hoge druk te beperken doordat de werkwijze
25 een hoge syntheseverhouding heeft en het strippen van het gesmolten produkt dat ammoniak bevat mogelijk is. Deze uitvinding heeft dan ook de nadelen van de eerder bekende techniek (met hoog verbruik aan hogedrukstoom voor het strippen) overwonnen en bovendien is het mogelijk het verbruik aan hoge drukstoom
30 verder te beperken door directe warmte-uitwisseling van de produktstroom met het in stap (d) verkregen mengsel van gas en vloeistof.

(3) De constructie van de fabriek wordt goedkoper. Door het niet in ureum omgezette materiaal te ont-
35 leden en af te scheiden, eerst door strippen en dan door ontleding bij matige drukken van 12 tot 25 ato wordt het namelijk

5 mogelijk het strippen onder mildere omstandigheden uit te voeren dan met de eerder bekende technieken, zonder dat men minder warmte terugwint. Bovendien wordt het door het inschakelen van een middendruk-absorptie gemakkelijker het inerte gas uit de synthesezone uit te wassen. Tengevolge daarvan wordt het mogelijk de volumina van de hogedrukapparatuur bij deze ureum-synthese kleiner te nemen.

10 Verder is het met deze uitvinding mogelijk de druk van de middendruk-ontleding lager in te stellen dan de druk bij de absorptie van het bij die ontleding vrijgekomen gasmengsel. Doordat men met het verhogen van de druk van het bij die ontleding vrijgekomen gasmengsel de druk bij die ontleding nog lager kan instellen kan men in sommige gevallen voor die ontleding stoom van lage druk toepassen.

15 Doordat de druk bij de absorptie van het gasmengsel dat uit de middendruk-ontleding vrijkomt vrij kan instellen, onafhankelijk van de druk van die ontleding en voor die absorptie desgewenst ook een hoge druk gekozen kan worden is het mogelijk de temperatuur bij die absorptie hoger in te stellen. Dat

20 maakt de benutting van de bij die absorptie vrijkomende warmte gemakkelijker.

Twee uitvoeringsvormen van deze uitvinding zullen nu nader beschreven worden, onder verwijzing naar de hierbij behorende tekeningen.

25

Voorbeeld I

Ureum werd bereid volgens het stroom-
schema van figuur 1.

In een synthese-autoclaaf (100) werd
5 via leiding 1 568 kg ammoniak van 165°C ingevoerd, en via
leiding (4) een mengsel van 1267 kg ammoniak, 1129 kg koolzuur
en 260 kg water. De autoclaaf (100) werkte bij een druk van
185 ato en een temperatuur van 192°C bij een verblijftijd van
ongeveer 1 uur. Met een syntheseverhouding van 69 % werd een
10 produktstroom verkregen van per uur 1042 kg ureum, 1118 kg
ammoniak, 340 kg koolzuur en 570 kg water. Ondertussen werd
bovenuit de autoclaaf een gasmengsel afgelaten van per uur
127 kg ammoniak, 25 kg koolzuur en 7 kg water; dit ging via
leiding (32) naar het onderste gedeelte van een bij midden-
15 druk werkende absorptiekolom. De genoemde produktstroom ging
via leiding (5) naar de bovenkant van een onder dezelfde druk
verkerende rectificatiezone bovenin een stripkolom (102). In
deze kolom kwam de produktstroom in tegenstroom in contact met
een omhoog gaande stroom gasmengsel dat ammoniak, koolzuur en
20 water bevatte, waardoor overmaat ammoniak uit de produkt-
stroom aan het gasmengsel afgegeven werd en de ammoniak/kool-
zuur-verhouding in die produktstroom op een waarde kwam waar-
bij het mengsel goed gestript kon worden. Daarna kwam de ge-
smolten produktstroom in een serie buizen als vallende film in
25 aanraking met 676 kg/uur koolzuur van 160°C, welke door leiding
(2) aangevoerd werd, terwijl de produktstroom met hoge druk-
stoom van 25 ato opgewarmd werd. Onderuit de stripperkolom (102)
werd een op 198°C verkerende oplossing afgevoerd die per uur
1019 kg ureum, 205 kg ammoniak, 201 kg kooldioxyde en 494 kg
30 water bevatte.

Deze oplossing kwam direct daarna in
een warmtewisselaar (109) waarin hij warmte afstond aan een
ontspannen ureum-oplossing uit een hierna te beschrijven mid-
dendruk-ontleding. De aldus gedeeltelijk afgekoelde oplossing
35 werd ontspannen en ging met een druk van 18 ato en een tempe-
ratuur van 145°C door leiding (6) naar een bij middendruk wer-

kende ontledingskolom (104), welke uit een serie zeefplaten met daaronder een verhitting bestond. Het verhitten gebeurde met hoge druk-stoom welke door leiding (28) aangevoerd en door leiding (29) afgevoerd werd. Boven uit die kolom werd via (11) een dampfase afgevoerd en onder uit via (10) een oplossing die per uur 1008 kg ureum, 100 kg ammoniak, 33 kg koolzuur en 460 kg water bevatte. Deze oplossing werd tot een druk van 2 ato ontspannen en ging toen via de eerder genoemde warmte-wisselaar (109) naar een bij lage druk werkende ontledingskolom (106) en een vacuum-concentrator en kristallisatie-inrichting (108). Deze bij lage druk werkende ontledingskolom (106) kreeg via een leiding (3) ook nog 58 kg/uur koolzuur.

De gasstroom die boven uit de midden-druk-ontledingskolom (104) via leiding (11) afgevoerd werd kwam onder in een bij 17,5 ato werkende absorptiekolom (105) samen met het via leiding (32) uit de syntheseautoclaaf (100) afgelaten gas. Dit gasmengsel werd in absorptiekolom (105) grotendeels bij 100°C geabsorbeerd. De hierbij vrijkomende absorptiewarmte werd afgevoerd door een ureum-suspensie die via leiding (16, c) met een temperatuur van 65°C aangevoerd en via leiding (14, d) afgevoerd werd; van de door (14) gaande suspensie ging 1124 kg/uur via leiding (17) naar de eindverwerking, en de rest werd naar kristallisatie-inrichting (108) teruggevoerd, waarin het nodige water tot verdampen gebracht werd. De hierbij vrijkomende warmte kwam overeen met 150 kg/uur stoom van lage druk.

Een kleine hoeveelheid niet geabsorbeerd gas dat onder in de middendruk-absorptie-kolom aanwezig was kon door een gepakte laag van de bij middendruk werkende absorptie-kolom omhoog gaan en werd daarbij geabsorbeerd in een waterige oplossing van ammoniak en koolzuur; deze oplossing was samengesteld uit 103 kg/uur ammonia, 96 kg/uur koolzuur en 148 kg/uur water die door leiding (20) uit de bij lage druk werkende absorptiekolom aangevoerd werd en 15 kg/uur water dat via leiding (21) aangevoerd werd. Boven uit deze middendruk-absorptiekolom ging via leiding (22) alleen inert gas weg. Uit de koeler bene-

den deze middendruk-absorptiekolom werd een oplossing verkregen die per uur 341 kg ammoniak, 297 kg koolzuur en 196 kg water bevatte.

Deze oplossing werd op een druk van
5 185 ato gebracht en via leiding (23) in carbamaat-condensor
(103) geleid, waarin via leiding (7) ook een gasmengsel kwam
afkomstig uit de stripkolom (102) dat per uur 926 kg ammoniak,
832 kg koolzuur en 69 kg water van 195°C bevatte. In deze
carbamaat-condensor condenseerde dit mengsel en dat ging via
10 leiding (4) als voeding met de juiste temperatuur naar de syn-
theseautoclaaf (100). Met de bij dit condenseren vrijkomende
warmte werd stoom van 4 ato opgewekt; opbrengst 680 kg/uur.
Hiervan werd 400 kg/uur in de bij lage druk werkende ontleding,
bij het afmaken en voor het terugwinnen van kleine hoeveelheden
15 ammoniak en koolzuur uit het verdampte water dat via lei-
ding (18) de vacuumconcentratie-inrichting (108) verliet. Het
overschot van 280 kg/uur werd uit de inrichting afgevoerd.
Daar in totaal 820 kg/uur stoom van hoge druk gebruikt was,
(voornamelijk bij het strippen en in de middendruk-ontleding)
20 werd bij deze synthese in totaal 540 kg/uur stoom verbruikt.

Voorbeeld II

Ureum werd bereid volgens het stroom-
schema van figuur 2. Dit gebeurde onder dezelfde omstandighe-
den als bij voorbeeld I, behalve waar nu aangegeven.

25 Het effluent van de ureumsynthese,
dat reeds het strippen van stap (b) ondergaan had werd direct
afgelaten tot een druk van 18 ato en dan in één van de kolom-
men geleid, d.i. in de buitenkant (103b) van de carbamaat-
condensor. Een deel van de niet omgezette stoffen van dit reac-
30 tiemengsel werd verder ontleed door de warmte die binnen de
buiten bij de vorming van carbamaat vrij kwam. Het reactiemeng-
sel ging vervolgens naar de bij middendruk werkende ontledings-
kolom (104) die ook van een stoomverwarming voorzien was. De
gang van zaken in deze middendruk-ontleding en de verdere be-
35 werkingen gebeurden op dezelfde wijze als in voorbeeld I.

Een bij stap (a) afgescheiden gasmeng-

sel van 127 kg/uur ammoniak, 25 kg/uur koolzuur, 7 kg/uur water en wat inert gas ging via leiding (33) naar de waskolom (101) waarin het gasmengsel gewassen werd met een onder druk gebrachte oplossing die via leiding (23) uit stap (f) afkomstig was.

- 5 Ten gevolge daarvan bevatte het bovenuit waskolom (101) afge-
laten gasmengsel nu 49 kg/uur ammoniak, 25 kg/uur koolzuur en
5 kg/uur water; nadat dit mengsel ontspannen was ging het via
leiding (32, b) naar de bij middendruk werkende absorptiekolom
(105), waarna het dezelfde behandelingen onderging als in voor-
10 beeld I. De enthalpie van de oplossing die uit waskolom (101)
kwam was door dit wassen omhoog gegaan wat tot een grotere op-
brengst aan bij stap (g) verkregen hoeveelheid stoom leidde.

- Ten gevolge van deze bewerkingen werd
de bij stap (g) verkregen hoeveelheid stoom 58 kg/uur groter.
15 De warmte die bij stap (f) vrij kwam was dienovereenkomstig
kleiner. Dankzij deze aanvullende kunstgreep was het verbruik
aan hoge druk-stoom (voornamelijk gebruikt voor het strippen
en voor de ontleding bij hoge druk) kleiner dan in voorbeeld I,
namelijk nu maar 670 kg/uur. Anderzijds werd er nu in de carba-
20 maat-condensor ook minder stoom van lage druk opgewekt, name-
lijk nu maar 188 kg/uur. Het stoomverbruik in deze ureum-
synthese was dus 482 kg/uur.

25

C o n c l u s i e s

1. Werkwijze voor de bereiding van ureum waarbij men bij geëigende druk en temperatuur ammoniak en koolzuur in een synthesezone laat reageren, overmaat ammoniak en niet omgezet ammoniumcarbamaat uit het aldus verkregen reactiemengsel afscheidt als gasmengsel dat ammoniak en koolzuur bevat, men het gasmengsel naar de synthesezone terugvoert en ureum verkrijgt uit een waterige oplossing die men bij afscheiden van overmaat ammoniak en niet omgezet ammoniumcarbamaat overhoudt, met het kenmerk, dat
- (a) de ureumsynthese gebeurt bij temperaturen van 170° tot 195°C en drukken van 160 tot 190 ato en met in de synthesezone een molverhouding tussen in totaal aangevoerd ammoniak en in totaal aangevoerd koolzuur van 3,5:1 tot 5,0:1, en dat inert gas, dat zuurstof, ammoniak en koolzuur bevat, met dezelfde druk als in de ureumsynthese wordt afscheiden van de ureumbevattende smelt,
- (b) dat de ureumbevattende smelt uit stap (a) een rectificatie ondergaat bij dezelfde druk als in de ureumsynthese bij temperaturen van 170° tot 250°C met koolzuur in een hoeveelheid van ten minste 60 % van de als uitgangsstof ingezette hoeveelheid, dat 0,5 tot 5,0 vol.% lucht als corrosieremmer bevat, zodat het niet omgezette ammoniumcarbamaat ontleedt en verdampt en samen met de overmaat ammoniak als gasmengsel afgescheiden wordt,
- (c) dat het effluent van de ureumsynthese uit stap (b) een middendruk-ontleding ondergaat bij drukken tussen 12 en 25 ato zodat resterend ammoniak en koolzuur uit dat effluent afgescheiden worden en men een ureum-oplossing verkrijgt die nog ammoniak en koolzuur tot in totaal 5-12 gew.% bevat,
- (d) dat de druk van de ureumoplossing uit stap (c) tot 1-5 ato verlaagd wordt, waardoor de laatste resten ammoniak en koolzuur uit de ureum-oplossing afgescheiden worden en men een gemengde stroom van een andere ureum-oplossing

en een ammoniak en koolzuur bevattend gas krijgt,

(e) dat de bij (d) verkregen mengstroom bij dezelfde druk verhit wordt en dan adiabatisch strippen ondergaat met koolzuur in een hoeveelheid van 1 tot 10 % van de als uitgangsstof ingezette hoeveelheid koolzuur, zodat de
5 grootste hoeveelheid van het nog in de ureum-oplossing resterende ammoniak en koolzuur afgescheiden worden en men een waterige ureum-oplossing verkrijgt die in hoofdzaak vrij van ammoniak en koolzuur is, welke waterige ureum-oplossing vervolgens
10 geconcentreerd en afgemaakt wordt,

(f) dat het in stap (e) afgescheiden ammoniak en koolzuur in water, een verdunde waterige ammonium-carbonaat-oplossing of een andere waterige ureum-oplossing geabsorbeerd worden en in de aldus verkregen waterige oplossing het in stap (c) verkregen, uit het reactiemengsel afge-
15 scheiden ammoniak en koolzuur geabsorbeerd worden bij dezelfde druk als in de middendruk-ontleding van stap (c),

(g) dat het in stap (f) verkregen absorbaat, dat ammoniak en koolzuur bevat in contact gebracht wordt met het in stap (b) afgescheiden gasmengsel van ammoniak
20 en koolzuur bij dezelfde druk als in de ureumsynthese, zodat althans een deel van het ammoniak en het koolzuur uit het gasmengsel gecondenseerd worden in die mate dat de temperatuur in de synthesezone binnen een bepaald traject blijft, en
25 de vrijkomende condensatiewarmte afgevoerd wordt,

(h) waarna het condensaat en het niet gecondenseerde gasmengsel dat niet omgezet ammoniak en koolzuur bevat, beide in stap (g) verkregen, naar de ureumsynthese in stap (a) gerecirculeerd worden.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met
30 het kenmerk, dat het uit stap (b) verkregen reactiemengsel een uitspoelen ondergaat bij dezelfde druk als in de middendruk-ontleding van stap (c) en die middendruk-ontleding van stap (c) plaats vindt onder verhitting met de absorptiewarmte
35 die in stap (g) vrijkomt, eventueel met aanvullende stoom.

3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2,

met het kenmerk, dat vóór het verlagen van de druk van het inerte gas dat in stap (a) afgescheiden wordt, een deel van het daarin aanwezige ammoniak en koolzuur weggewassen worden met het onder druk gebrachte absorbaat van stap (f) en dat de
5 aldus verkregen oplossing in stap (g) als absorbens gebruikt wordt.

4. Werkwijze volgens conclusie 1, 2 of 3, met het kenmerk, dat het reactiemengsel na stap (b) een warmte-uitwisseling ondergaat met de gemengde stroom die men
10 in stap (d) verkrijgt.

5. Werkwijze volgens een der voorafgaande conclusies, met het kenmerk, dat stap (f) bij temperaturen van 80° tot 120°C gebeurt en althans een deel van de warmte die bij de absorptie van ammoniak en koolzuur vrijkomt voor het
15 concentreren van de ureum-oplossing benut wordt.

6. Werkwijze volgens een der voorafgaande conclusies, met het kenmerk, dat met de condensatiewarmte die in stap (g) vrijkomt stoom van 2 tot 7 ato opgewekt wordt.

7. Werkwijze in hoofdzaak volgens beschrijving en/of voorbeelden.
20

FIG.1



