
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8201652**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor de bereiding van ureum.**
- ⑤1 Int.Cl³: C07C 126/02.
- ⑦1 Aanvrager: Unie van Kunstmestfabrieken B.V. te Utrecht.
- ⑦4 Gem.: Dr. H.B. van Leeuwen c.s.
Octrooibureau DSM
Postbus 9
6160 MA Geleen.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8201652.
- ②2 Ingediend 21 april 1982.
- ③2 --
- ③3 --
- ③1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 16 november 1983.

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

Unie van Kunstmestfabrieken

Uitvinders: Kees JONCKERS te Born

Petrus J.M. van NASSAU te Munstergeleen

Andreas J. BIERMANS te Urmond

B. V.
21 APR 1982

1

PN 3380

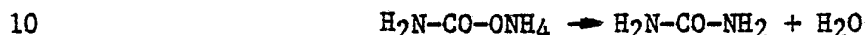
WERKWIJZE VOOR DE BEREIDING VAN UREUM

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de bereiding van ureum uit ammoniak en kooldioxyde.

Indien ammoniak en kooldioxyde onder een geschikte druk (bijvoorbeeld 125-350 atm) en bij geschikte temperatuur (bijvoorbeeld
5 170-250 °C) in een synthesezone worden geleid wordt eerst ammoniumcarbamaat gevormd, volgens de reactie:



Uit het gevormde ammoniumcarbamaat ontstaat vervolgens door dehydratatie ureum volgens de evenwichtsreactie:



De mate waarin deze laatste omzetting verloopt is onder meer afhankelijk van de temperatuur en de overmaat ammoniak die wordt gebruikt. Als reactieprodukt wordt hierbij een oplossing verkregen in hoofdzaak bestaande uit ureum, water, ammoniumcarbamaat en niet gebonden ammoniak. Het ammoniumcarbamaat en de ammoniak dienen uit de
15 oplossing te worden verwijderd en worden in de meeste gevallen teruggevoerd naar de synthesezone. De synthesezone kan bestaan uit afzonderlijke zones voor de vorming van carbamaat en ureum. Deze zones kunnen echter ook in één apparaat verenigd zijn.

20 Een veelvuldig toegepaste uitvoeringsvorm voor de bereiding van ureum is beschreven in European Chemical News, Urea Supplement van 17 januari 1969 bladzijden 17-20. Hierbij wordt de in de synthesezone bij hoge druk en temperatuur gevormde ureumsyntheseoplossing bij synthesesdruk onderworpen aan een stripbehandeling door de oplossing
25 onder toevoer van warmte in tegenstroom in contact te brengen met gasvormig kooldioxide, zodat het grootste deel van het in de oplossing aanwezige carbamaat wordt ontleed in ammoniak en kooldioxide, en worden deze ontledingsprodukten gasvormig uit de oplossing afgedreven en samen met een geringe hoeveelheid waterdamp en de voor het strippen
30 gebruikte kooldioxide afgevoerd. Behalve met kooldioxide zoals in deze

8201652

publikatie beschreven is, kan men een dergelijke de stripbehandeling ook uitvoeren met gasvormige ammoniak, een inert gas of met een mengsel van tenminste twee van de genoemde gassen (zie bijvoorbeeld de Nederlandse ter inzage gelegde octrooiaanvraag 7713190). Het bij de
5 stripbehandeling verkregen gasmengsel wordt in een eerste condensatiezone voor het grootste gedeelte gecondenseerd en geabsorbeerd in een waterige oplossing afkomstig van de verdere behandeling van de ureumbevattende oplossing, waarna zowel de hierbij gevormde waterige carbamaatoplossing als het niet gecondenseerde gasmengsel naar de
10 synthesezone voor de ureumvorming wordt gevoerd. Door verdere condensatie van het gasmengsel wordt hier de voor de omzetting van carbamaat in ureum benodigde warmte verkregen.

De gestripte ureumsynthese-oplossing wordt vervolgens ontspannen tot een lage druk (bijvoorbeeld 3-6 bar) en door middel van
15 stoom verhit, teneinde in de gestripte ureumoplossing nog gedeeltelijk als carbamaat aanwezige ammoniak en kooldioxide samen met een hoeveelheid waterdamp uit de oplossing te verwijderen. Het bij deze bewerkingen verkregen gasmengsel wordt gecondenseerd en geabsorbeerd in een waterige oplossing in een bij lage druk werkende tweede condensatiezone en de hierbij gevormde verdunde carbamaatoplossing wordt
20 teruggepompt naar het hogedruk gedeelte van de ureumsynthese en uiteindelijk in de synthesezone geleid. De resterende ureumbevattende oplossing wordt verder in druk verlaagd en opgewerkt tot een waterige ureumoplossing ofwel wordt verder verwerkt tot vast ureum. Hiertoe
25 wordt de waterige ureumoplossing gewoonlijk ingedampt en de hierbij verkregen ureumsmelt verwerkt tot korrels of de ureumoplossing wordt gekristalliseerd. De bij het indampen of kristalliseren verkregen gassen die naast waterdamp ammoniak, kooldioxide en meegevoerde fijne ureumdruppeltjes bevatten, worden gecondenseerd onder vorming van
30 zogenaamd procescondensaat. Een deel van het procescondensaat wordt gebruikt als absorptiemiddel voor het gasmengsel in de tweede condensatiezone. Het resterende deel kan worden behandeld met hogedruk stoom, teneinde erin aanwezige ureum te ontleden tot ammoniak en kooldioxide en deze ontledingsprodukten met de als zodanig reeds aanwezige ammoniak en kooldioxide terug te winnen, zoals bijvoorbeeld
35 beschreven is in Industrial Wastes, September/October 1976 pag. 44-47.

Aangezien de omzetting van carbamaat in ureum een evenwichtsreactie is waarbij water wordt gevormd, dient de hoeveelheid teruggevoerd water zo klein mogelijk te zijn en derhalve de teruggevoerde carbamaatoplossing zo geconcentreerd mogelijk. Om te voorkomen dat in de naar het hogedrukgedeelte van de ureumsynthese terug te voeren oplossing vast carbamaat gevormd wordt is, afhankelijk van de temperatuur en daardoor van de druk, een bepaalde minimale hoeveelheid water vereist, welke hoeveelheid afneemt naarmate de temperatuur hoger is en dus de druk toeneemt. Met de uit de tweede condensatiezone afkomstige carbamaatoplossing, die, bijvoorbeeld via de eerste condensatiezone, aan de synthesezone wordt toegevoerd, wordt in laatstgenoemde zone onvermijdelijk een hoeveelheid water ingevoerd, welke het omzettingsrendement van carbamaat in ureum in ongunstige zin beïnvloedt.

Doel van de uitvinding is nu een werkwijze te verschaffen waarbij de hoeveelheid water die uiteindelijk aan de ureumsynthese zone wordt toegevoerd kan worden verminderd, zonder dat gevaar voor vorming van vast carbamaat optreedt. Volgens de uitvinding onderwerpt men hiertoe de carbamaatoplossing die naar de synthesezone wordt terug gevoerd aan een bijzondere behandeling, waardoor deze een hogere concentratie krijgt.

De werkwijze volgens de uitvinding voor de bereiding van ureum waarbij men in een synthesezone bij hoge druk en temperatuur uit kooldioxide en een overmaat ammoniak een carbamaat en vrije ammoniak bevattende ureumsyntheseoplossing vormt, deze oplossing onder druk onderwerpt aan een stripbehandeling met gasvormig kooldioxide, ammoniak, een inert gas of een mengsel van tenminste twee van deze gassen, de hierbij verkregen gasfase condenseert in een eerste condensatiezone, in een verdere stap het in de gestripte ureumsyntheseoplossing nog aanwezige carbamaat althans gedeeltelijk ontleedt bij een lagere druk en de hierbij verkregen ammoniak en kooldioxide met water als een gasfase afscheidt, welke gasfase in een tweede condensatiezone wordt gecondenseerd, en men de resterende ureumbevattende oplossing verder verwerkt tot een waterige ureumoplossing of vast ureum, is hierdoor gekenmerkt, dat men uit een deel van de in de tweede condensatiezone verkregen carbamaatoplossing een relatief waterarm gasmengsel vormt, dit relatief waterarme

gasmengsel in een derde condensatiezone bij een druk tussen die van de verdere stap en 40 bar condenseert in het resterende deel van de carbamaatoplossing uit de tweede condensatiezone, en men de gevormde carbamaatoplossing toevoert aan de synthesezone.

5 De drukken in de synthesezone, de stripzone en de eerste condensatiezone kunnen gelijk dan wel verschillend zijn. Het is hierbij echter van voordeel de druk in de eerste condensatiezone gelijk te houden aan die in de ureumsynthesezone omdat de condensatie dan zodanig partieel kan worden uitgevoerd dat door reactie van de resterende
10 niet-gecondenseerde gassen in de synthesezone voldoende warmte verkregen wordt om de ureumvorming te doen verlopen en voorts met de op een hoog temperatuurniveau vrijkomende condensatie-, absorptie- en carbamaatvormingswarmte stoom van zo hoog mogelijke druk kan worden gevormd. De druk waarbij de vorming van de carbamaatoplossing in de
15 derde condensatiezone wordt uitgevoerd ligt tussen de druk van de verdere stap en 40 bar, bij voorkeur tussen 10 en 25 bar, aangezien in dit traject, vergeleken met de druk die gewoonlijk toegepast wordt in de tweede condensatiezone, reeds een duidelijke tot zeer aanzienlijke vermindering wordt verkregen van de hoeveelheid water die nodig is om
20 de carbamaatoplossing te vormen. Drukken hoger dan 40 bar kunnen worden toegepast, maar de vorming van de carbamaatoplossing bij deze hogere drukken vereist grote investeringen en dure hogedruk stoom, zodat de kosten hiervan hoger zijn dan de extra opbrengst die wordt verkregen door de toename van het omzettingsrendement in de synthese-
25 zone.

Bij voorkeur scheidt men uit de gestripte ureumbevattende oplossing, alvorens bij lagere druk althans een deel van het nog aanwezige carbamaat te ontleden, bij de druk van de derde condensatiezone of bij een hogere druk, een ammoniak en kooldioxide bevattende
30 gasstroom af, door de gestripte ureumoplossing tot deze druk te ontspannen en het hierbij vrijkomende in hoofdzaak uit ammoniak en kooldioxide bestaande gasmengsel van de resterende oplossing te scheiden. Dit gasmengsel, dat aanmerkelijk minder water bevat dan de ermee in evenwicht zijnde vloeistoffase, leidt men dan naar de derde
35 condensatiezone.

Het vormen van een waterarm, ammoniak en kooldioxide bevat-

tend gasmengsel uit een deel van de in de tweede condensatiezone verkregen carbamaatoplossing kan bijvoorbeeld geschieden door dit deel aan een destillatiebehandeling te onderwerpen. Het kan evenwel voordelig zijn het waterarme gasmengsel te vormen door dit deel met een
5 stripgas te behandelen. Geschikte stripgassen zijn ammoniak, kooldioxide en in het bijzonder stoom. De toepassing van andere stripgassen is mogelijk, doch deze moeten weer worden afgescheiden, hetgeen bewerkelijk is. Bij voorkeur combineert men de vorming van het waterarme ammoniak en kooldioxide bevattende gasmengsel met de hydro-
10 lyse van in het procescondensaat aanwezige ureum. De hydrolyse van de in het procescondensaat aanwezige ureum wordt veelal uitgevoerd door het procescondensaat, waaruit eventueel eerst door strippen bij lage druk het grootste deel van de aanwezige ammoniak en kooldioxide ver-
wijderd is, in een reactie-tekolom te behandelen in gelijk- of
15 tegenstroom met hogedruk stoom, waarbij de stoom zowel als verhit-tingsmiddel voor de hydrolyse van de ureum, alsook als stripmiddel voor de bij de hydrolyse vrijkomende ammoniak en kooldioxide dienst doet. Een dergelijke werkwijze waarbij het procescondensaat en de stoom in tegenstroom geleid worden, is beschreven in de nog niet ter
20 inzage gelegde Nederlandse octrooiaanvraag 8006477. Bij deze werkwijze wordt boven uit de reactiekolom de ammoniak en kooldioxide bevattende stoom met een druk van 10-30 bar afgevoerd, waaruit deze bestanddelen vervolgens gewonnen worden.

Volgens een voorkeursuitvoering van de onderhavige uitvinding
25 wordt nu het relatief waterarme gasmengsel gevormd door een deel van de oplossing uit de tweede condensatiezone, nadat dit desgewenst op de druk van de derde condensatiezone of een hogere druk is gebracht, in een desorptiezone in tegenstroom in contact te brengen met de ammoniak en kooldioxide bevattende stoom uit de top van de reactiekolom voor de
30 ureumhydrolyse. Zonodig kan de desorptiezone voorzien worden van een opkookvat ofwel kan extra hogedruk stoom in de desorptiezone worden toegevoerd. Bij deze bewerking wordt het grootste deel van het carbamaat uit het afgesplitste deel van de oplossing uit de tweede con-
densatiezone ontleed in ammoniak en kooldioxide en wordt het grootste
35 deel van de meegevoerde waterdamp gecondenseerd, waardoor een relatief waterarm ammoniak en kooldioxide bevattend gasmengsel wordt gevormd,

dat naar de derde condensatiezone wordt geleid. De desorptiezone, welke voorzien is van middelen om een goed contact tussen gas en vloeistof te bewerkstelligen, kan worden ondergebracht in een afzonderlijke inrichting, maar kan ook ondergebracht worden in de reactiekolom voor de ureumhydrolyse. De druk in de reactiekolom voor de ureumhydrolyse en de desorptiezone is bijvoorkeur tenminste gelijk aan de druk in de derde condensatiezone, zodat voor het toevoeren van de relatief waterarme gasstroom aan de derde condensatiezone geen extra compressie-energie nodig is.

Het watergehalte van de in de derde condensatiezone gevormde oplossing kan verder volgens de uitvinding worden geregeld door vergroten of verkleinen van de hoeveelheid carbamaatoplossing, die rechtsstreeks vanuit de tweede condensatiezone in de derde condensatiezone wordt geleid, wanneer afwijkingen van het in deze zone ingestelde minimum watergehalte optreden. Dit minimum watergehalte dient zodanig te worden ingesteld, dat geen kristallisatie van carbamaat kan optreden en is dus afhankelijk van de gekozen druk en de hiermee samenhangende temperatuur. Afhankelijk hiervan wordt een kleiner of groter deel van de in de tweede condensatiezone verkregen carbamaatoplossing behandeld voor het vormen van het relatief waterarme gasmengsel.

Met de werkwijze volgens de uitvinding wordt bereikt dat de hoeveelheid water die aan het hogedrukgedeelte van de ureumsynthese wordt toegevoerd en in de synthesezone wordt geleid aanmerkelijk kan worden verlaagd, waardoor in de synthesezone een hoger omzettingsrendement kan worden bereikt. Dit heeft tot gevolg dat in de stripzone minder carbamaat behoeft te worden ontleed zodat aan deze zone minder hogedruk stoom behoeft te worden toegevoerd. Tevens wordt hierdoor het afdrijfrendement in de stripzone verhoogd. Daar voor de vorming van de carbamaatoplossing bij de hogere druk minder water nodig is, bevat de gestripte ureumsyntheseoplossing dan eveneens minder water, zodat voor de verdere verwerking hiervan minder lagedrukstoom nodig is en de voor deze verdere verwerking benodigde apparaten kleiner gedimensioneerd kunnen worden. Ook kan de carbamaatpomp waarmee de carbamaatoplossing naar het hogedrukgedeelte van de ureumsynthese wordt gepompt een kleinere capaciteit hebben. Daar-

tegenover staat dat een extra carbamaatcondensatiezone, een desorptiezone, een carbamaatpomp om de carbamaatoplossing van de tweede condensatiezone naar de derde condensatiezone te voeren, en eventueel een expansievat moeten worden geïnstalleerd. De vermindering van de
 5 benodigde hoeveelheid hogedruk stoom is bij toepassing van de werkwijze volgens de uitvinding vrij aanzienlijk en kan voor een produktie-eenheid met een capaciteit van 1500 ton ureum per dag, bij een druk in de derde condensatiezone van bijvoorbeeld 18-25 bar, ca. 85-135 ton per dag bedragen. Deze besparing weegt ruimschoots op tegen
 10 de extra investering die nodig is voor de voor het uitvoeren van de werkwijze benodigde extra apparatuur.

De uitvinding zal nu worden toegelicht aan de hand van de tekening, zonder hiertoe beperkt te zijn. Hierin geeft figuur 1 schematisch een uitvoeringsvorm weer waarbij de gestripte ureum-
 15 syntheseoplossing in één stap wordt geëxpandeerd tot de druk van de tweede condensatiezone en figuur 2 schematisch een uitvoeringsvorm waarbij de gestripte ureumsyntheseoplossing in twee stappen wordt geëxpandeerd.

In de uitvoeringsvorm volgens figuur 1 is met 1 aangeduid
 20 een synthesezone, 2 stelt een stripzone voor, 3 een eerste condensatiezone en 4 een waskolom. Deze apparaten maken deel uit van het hogedruk gedeelte van de ureumsynthese, dat bedreven kan worden bij een druk van bijvoorbeeld 125-350 bar. Met 5 en 6 zijn expansiekleppen aangegeven, 7 stelt een verhittings- en ontledingszone voor, 8 een
 25 gas-vloeistof-scheider, 9 een tweede condensatiezone, 10 een derde condensatiezone, 11 een uit 2 trappen bestaande indampsectie, 12 en 13 condensators, 14 een verzamelvat van procescondensaat, 15 en 16 pompen voor het verpompen van procescondensaat, 17 en 18 pompen voor het verpompen van carbamaatoplossing, 19 een ammoniakpomp, 20 een ejecteur en
 30 21 een kooldioxidecompressor. Het opwerken van het procescondensaat vindt plaats in de apparaten 22, 23 en 24. Hierin stelt 22 een voor-desorptiezone, 23 een hydrolysezone en 24 een nadesorptiezone voor. De hydrolysezone 23 is voorzien van een desorptiezone 25 voor het vormen van het waterarme gasmengsel.

35 Vloeibare ammoniak wordt door pomp 19, via 26, ejecteur 20, samen met de uit de waskolom 4 via 27 aangevoerde carbamaatoplossing,

via 28 in de eerste condensatiezone 3 geleid. Hieraan wordt tevens via 29 het van de stripzone 2 afkomstige gasmengsel geleid. Dit gasmengsel wordt verkregen door de via 35 uit de synthesezone 1 afgevoerde ureum-syntheseoplossing onder toevoer van warmte in tegenstroom te leiden met door compressor 21 op de druk van de stripzone gebrachte, en via 30 beneden in deze zone ingevoerde kooldioxide. Deze eerste condensatiezone kan bijvoorbeeld uitgevoerd worden als een verticale pijpenwarmtewisselaar. De bij de vorming van ammoniumcarbamaat in deze zone vrijkomende warmte wordt afgevoerd met behulp van ketelvoedingwater, dat hierbij omgezet wordt in lagedrukstoom van 4-5 bar. Ook de stripzone kan uitgevoerd worden als een verticale pijpenwarmtewisselaar. De voor het strippen benodigde warmte wordt toegevoerd in de vorm van hogedruk stoom van bijvoorbeeld 15-30 bar. De in de eerste condensatiezone 3 gevormde carbamaatoplossing en het niet gecondenseerde gas worden via 31 toegevoerd aan de synthesezone 1. In deze zone wordt door de verdere condensatie van ammoniak en kooldioxide tot carbamaat voldoende warmte ontwikkeld om de warmtebehoefte te dekken van de endotherme omzetting van carbamaat in ureum. Via 32 wordt het in de synthesezone niet gecondenseerde gasmengsel dat de inerte gassen bevat, die met de verse ammoniak en kooldioxide en eventueel als passiveringslucht of zuurstof in het proces zijn ingevoerd, aan de waskolom 4 toegevoerd, waar in het gas aanwezige ammoniak en kooldioxide uitgewassen worden met via 33 toegevoerde carbamaatoplossing. De inerte gassen worden via 34 gespuid.

De gestripte ureumsyntheseoplossing wordt uit stripzone 2 via 36 en expansieklep 5 naar een van een gas-vloeistofscheider 8 voorziene verhittingszone 7 gevoerd, waarbij de druk van de oplossing verlaagd wordt tot bijvoorbeeld 2-3 bar. In de verhittingszone 7, die bijvoorbeeld uitgevoerd kan worden als een verticale pijpenwarmtewisselaar welke verhit wordt met lagedruk stoom van 3-5 bar, en welke aan het boveninde voorzien is van een rectificeergedeelte, wordt het grootste deel van het nog in de oplossing aanwezige carbamaat ontleed. Het hierbij gevormde reactiemengsel stroomt via 37 naar de gas-vloeistof-scheider 8. Hieruit wordt de afgescheiden gasfase teruggeleid in het rectificeergedeelte van de verhittingszone 7, waar het watergehalte van het bij de verhitting gevormde gasmengsel

verminderd wordt. Uit de top van deze zone wordt de bij de expansie gevormde gasfase, een mengsel van ammoniak, kooldioxide en waterdamp, afgescheiden en dit gasmengsel wordt via 38 gevoerd naar de tweede condensatiezone 9. Deze tweede condensatiezone 9 kan eveneens uitge-
 5 voerd worden als verticale pijpenwarmtewisselaar, waarin de vrijkomende warmte afgevoerd kan worden met behulp van koelwater. De in gas-vloeistof-scheider 8 verkregen vloeistoffase stroomt via 39 en expansieklep 6, waarin de oplossing ontspannen wordt tot atmosferische of lagere druk, naar een, in de weergegeven uitvoeringsvorm uit twee
 10 trappen bestaande, indampsectie 11. De hierin gevormde geconcentreerde ureumoplossing wordt via 40 afgevoerd. De bij het indampen gevormde waterdamp, welke geringe hoeveelheden ammoniak en kooldioxide, evenals ontledingsprodukten van ureum en meegevoerde ureumdruppeltjes bevat, stroomt via 41 resp. 42 naar koeler 12 resp. 13, en wordt daar gecon-
 15 denseerd met behulp van koelwater. Het condensaat wordt verzameld in het verzamelvat voor procescondensaat 14. Een klein gedeelte van het procescondensaat wordt vanuit verzamelvat 14 door pomp 15 via 43 naar de tweede condensatiezone 9 gevoerd en gebruikt als absorptiemiddel voor de hieraan toegevoerde gasstromen. Het grootste deel van het pro-
 20 cescondensaat wordt vervolgens door pomp 16 via 44 gepompt naar de inrichting voor het verwerken van procescondensaat welke wordt gevormd door de voordesorptiezone 22, de hydrolysezone 23 en de nadesorptiezone 24. In de voordesorptiezone worden de in de toegevoerde oplossing aanwezige ammoniak en kooldioxide bij een druk van 1-5 bar
 25 door strippen met het in de nadesorptiezone 24 gevormde waterrijke gasmengsel verwijderd. Het hierbij verkregen gasmengsel stroomt via 45 naar de tweede condensatiezone 9. Het in de voordesorptiezone 22 gestrippte procescondensaat wordt in warmtewisseling met de uit de hydrolysezone afgevoerde vloeistof via 46 in de hydrolysezone 23
 30 gepompt en hier behandeld in tegenstroom met hogedruk stoom van bijvoorbeeld 15-42 bar. Bij deze behandeling wordt de ureum gehydrolyseerd en de hierbij gevormde ammoniak en kooldioxide worden door de strippende werking van de stoom uit de waterige vloeistof verwijderd en met de stoom in de boven de hydrolysezone geplaatste desorptiezone
 35 25 gevoerd. De beneden uit de hydrolysezone 23 afgevoerde waterige oplossing wordt via 47 naar de nadesorptiezone 24 geleid, waar nog in

de vloeistof aanwezige ammoniak en kooldioxide bij een druk van 1-5 bar, door strippen met lagedruk stoom verwijderd worden. Het verkregen gasmengsel stroomt via 48 naar de voordesorptiezone 22. De waterige vloeistof wordt via 49 afgevoerd.

- 5 De in de tweede condensatiezone 9 verkregen carbamaatoplossing, welke ongeveer 32-36 gew.% water bevat, wordt via 50 uit deze zone afgevoerd en door middel van pomp 17 onder een druk van bijvoorbeeld 10-25 bar gebracht. Een deel van deze oplossing wordt via 51 naar de onder deze druk bedreven derde condensatiezone 10 gepompt.
- 10 Ook deze zone kan uitgevoerd worden als een verticale pijpenwarmtewisselaar. Het resterende deel wordt via 52 geleid naar de top van de desorptiezone 25 en in deze zone in tegenstroom geleid met de uit de hydrolysezone 23 afkomstige ammoniak en kooldioxide bevattende stoom. In deze desorptiezone 25, welke van middelen voorzien is om een
- 15 goed contact tussen vloeistof en gas te bewerkstelligen, wordt door de warmteinhoud en de strippende werking van de stoom het carbamaat in de via 52 toegevoerde carbamaatoplossing ontleed, waarbij de stoom condenseert, en worden de gevormde ammoniak en kooldioxide samen met de in de stoom aanwezige ammoniak en kooldioxide met een kleine
- 20 hoeveelheid waterdamp uit de top van deze zone 25 afgevoerd. De resterende waterige vloeistof stroomt boven in de hydrolysezone 23 en wordt samen met de via 46 aangevoerde vloeistof verwerkt. Het in desorptiezone 25 verkregen waterarme ammoniak- en kooldioxidebevattende gasmengsel wordt via 53 geleid naar de derde condensatiezone 10,
- 25 en daar gecondenseerd. De hoeveelheden carbamaatoplossing, aangevoerd via 51, en relatief waterarm gasmengsel, aangevoerd via 53, zijn zodanig op elkaar afgestemd dat de in de derde condensatiezone 10 gevormde carbamaatoplossing slechts weinig water méér bevat, dan nodig is om kristallisatie van carbamaat te voorkomen. Desgewenst kan via 54
- 30 tevens vloeibare ammoniak toegevoerd worden. Bij voorkeur kiest men de druk in de derde condensatiezone 10 zodanig, dat deze ten hoogste gelijk is aan de druk die toegepast is in de desorptiezone 25, zodat geen compressie van de via 53 aan deze zone toe te voeren gasstroom nodig is. De bij de carbamaatvorming in de derde condensatiezone 10
- 35 ontwikkelde warmte kan benut worden om de voor de ureumbereiding benodigde ammoniak of processtromen te verwarmen. De in de derde conden-

satiezone 10 verkregen carbamaatoplossing wordt door middel van carbamaatpomp 18 onder de druk heersend in de waskolom 4 gebracht en via 33 hieraan toegevoerd. Het is echter eveneens mogelijk deze oplossing te leiden naar de reactiezone of de eerste condensatiezone

5 3. Het watergehalte van de in de derde condensatiezone 10 verkregen carbamaatoplossing bedraagt, afhankelijk van de druk in deze zone ongeveer 10-30 gew.%. Ten opzichte van het watergehalte van de in de tweede condensatiezone verkregen carbamaatoplossing is dit een duidelijke tot zeer aanzienlijke verlaging welke resulteert in een hogere

10 omzettingsgraad in de synthesezone.

In de uitvoeringsvorm volgens figuur 2 wordt de uit de stripinrichting 2 via 35 afgevoerde gestripte ureumsynthese-oplossing eerst door middel van expansieklep 55 in een expansievat 56 ontspannen tot de druk van de derde condensatiezone bijvoorbeeld 18 bar. Van hieruit

15 wordt de verkregen vloeistoffase via 57 en expansieklep 5 naar de verhittingszone 7 geleid, terwijl de afgescheiden gasfase, welke een aanmerkelijk lager watergehalte heeft dan de ermee in evenwicht zijnde vloeistoffase, via 58 naar de derde condensatiezone 10 geleid wordt. Hierdoor wordt de aan de tweede condensatiezone 9 via 38 toe te voeren

20 hoeveelheid gasmengsel kleiner, met als gevolg dat tevens de hoeveelheid procescondensaat welke nodig is om in deze zone volledige absorptie van de toegevoerde gasmengsels te bewerkstelligen, geringer kan zijn, waardoor de tweede condensatiezone 9 kleiner gedimensioneerd kan worden. Omdat het via 58 aan de derde condensatiezone 10 toege-

25 voerde gasmengsel weinig water bevat, is slechts een geringe hoeveelheid, via 53 aan te voeren, relatief waterarm gasmengsel nodig om in de derde condensatiezone 10 toch het gewenste lage watergehalte te verkrijgen. Daardoor kan de hoeveelheid oplossing die in desorptiezone 25 behandeld wordt verminderd worden, zodat de desorptiezone

30 25 kleiner gedimensioneerd kan worden.

Voorbeeld I

Met behulp van de hierboven beschreven werkwijze werd ureum bereid volgens de uitvoeringvorm zoals weergegeven in figuur 1 in een installatie met een produktiecapaciteit van 1500 ton per dag.

35 De hoeveelheden zijn aangegeven in kg per uur. De toegepaste drukken

in de reactiezone 1, de stripzone 2, de eerste condensatiezone 3 en de waskolom 4 bedroegen 140 bar. De druk in de tweede condentiezone 9 was 3 bar en de druk in de derde condensatiezone 10 bedroeg 18 bar.

Aan het hogedruk gedeelte van de installatie werd, door middel van ammoniakpomp 19, 34.382 kg vloeibare NH_3 met een temperatuur van 81°C naar de eerste condensatiezone 3 gepompt. Door middel van carbamaatpomp 18 werd een carbamaatoplossing, afkomstig van de derde condensatiezone 10, welke 8318 kg NH_3 , 9359 kg CO_2 en 4783 kg H_2O bevatte, via de waszone 4 met behulp van ejecteur 20 aan de eerste condensatiezone 3 toegevoerd. Met behulp van kooldioxidecompressor 21 werd 47.987 kg CO_2 gecomprimeerd en met een temperatuur van 100°C beneden in de stripzone 2 geleid. Door de aan de stripzone toegevoerde warmte en de strippende werking van de CO_2 werd in deze zone het grootste deel van het carbamaat, dat aanwezig was in de van de synthesezone met een temperatuur van 183°C afkomstige ureumsyntheseoplossing, ontleed. Vanuit de stripzone 2 werd een gasstroom, bestaande uit 43.619 kg NH_3 , 69.000 kg CO_2 , en 3437 kg water naar de eerste condensatiezone 3 gevoerd en hier grotendeels gecondenseerd. Vanuit deze zone werden de bij de condensatie gevormde carbamaatoplossing en de niet gecondenseerde gassen naar de synthesezone 1 gevoerd. Uit de stripzone 2 werd een gestripte ureumsyntheseoplossing verkregen welke naast 64.404 kg ureum nog 6239 kg NH_3 , 8074 kg CO_2 en 24.300 kg water bevatte. De druk van deze oplossing werd vervolgens met behulp van expansieklep 5 verlaagd tot 3 bar waarna de oplossing werd geleid in de van een gasvloeistof-scheider 8 voorziene verhittingszone 7, waar het grootste deel van het nog in de gestripte ureumoplossing aanwezige hoeveelheid carbamaat ontleed werd en de gevormde gasvormige produkten van de oplossing gescheiden werden. In de verhittingszone 7 werd stoom van 4,5 bar als verhittingsmedium toegepast. De in de top van de verhittingszone en de in de gas-vloeistof-scheider verkregen gasmengsels, in totaal 14.470 kg, bestaande uit 4767 kg NH_3 , 7405 kg CO_2 en 2298 kg water, werden gevoerd naar de tweede condensatiezone 9, en hier bij een druk van 3 bar gecondenseerd. Tevens werd aan deze zone via 45 toegevoerd het gasmengsel dat verkregen werd bij het desorberen van de NH_3 en CO_2 uit het procescondensaat, voorafgaand aan de ureumhydro-

lyse. Dit gasmengsel bestond uit 2246 kg NH_3 , 1795 kg CO_2 en 2695 kg water. Voor de volledige absorptie van de gasmengsels in de tweede condensatiezone 9 werd hieraan toegevoerd 3660 kg procescondensaat, dat 221 kg NH_3 , 158 kg CO_2 en 102 kg ureum bevatte. De bij de condensatie vrijkomende warmte werd afgevoerd met behulp van koelwater. In de tweede condensatiezone 9 werd 24.866 kg oplossing verkregen welke een temperatuur had van 75 °C en die 32,9 gew.% water bevatte. Deze oplossing werd vervolgens door pomp 17 op een druk van 18 bar gebracht. Een deel van deze oplossing, 12.851 kg, werd in de desorptiezone 25 in tegenstroom geleid met de hogedruk stoom, die gebruikt was voor de ontleding van de in het procescondensaat aanwezige ureum. Hierbij werden 9462 kg van een gasmengsel gevormd, dat 3754 kg NH_3 , 4858 kg CO_2 en 850 kg water bevatte en dat een temperatuur had van 141 °C. Dit gasmengsel en de resterende 12.015 kg oplossing uit de tweede condensatiezone 9 werden geleid naar de derde condensatiezone 10, die op een druk van 18 bar gehouden werd. Bovendien werd in deze zone nog 1085 kg vloeibare NH_3 , die een temperatuur had van 15 °C, gepompt. In de derde condensatiezone 10 werd 22.561 kg carbamaatoplossing gevormd. De bij deze carbamaatvorming vrijkomende warmte werd benut om de voor de ureumsynthese benodigde vloeibare NH_3 voor te warmen. De verkregen carbamaatoplossing die 21,1 % water bevatte, werd teruggepompt naar de waskolom 4 van het hogedruk gedeelte van de installatie. Het verbruik aan hogedrukstoom inclusief dat voor de aandrijving van de CO_2 -compressor was 1205 kg stoom van 40 bar per ton ureum. Zonder toepassing van de maatregelen volgens de uitvinding zou de terug te voeren carbamaatoplossing 32,9 gew.% water bevatten en het verbruik aan hogedrukstoom 1264 kg stoom van 40 bar per ton ureum bedragen.

Voorbeeld II

Volgens de uitvoeringsvorm zoals weergegeven in figuur 2, werd ureum bereid in een installatie met een produktie van 1500 ton per dag. De uit de stripzone 2 afgevoerde gestripte ureumsyntheseoplossing werd eerst met behulp van expansieklep 55 geëxpandeerd in een expansievat 56 tot een druk van 18 bar en de bij deze bewerking gevormde gasfase werd rechtstreeks toegevoerd aan de derde condensatiezone 10, welke eveneens onder een druk van 18 bar gehouden werd. De in expansievat 56

gevormde vloeistoffase werd verder in druk verlaagd tot 3 bar door middel van expansieklep 5 en het hierbij verkregen gas-vloeistofmengsel werd verwerkt als beschreven in voorbeeld 1. De gestripte ureumsynthese-oplossing, 103.029 kg, bestond uit 64.404 kg ureum, 6239 kg NH_3 , 8074 kg CO_2 en 24.312 kg water. Bij de expansie tot 18 bar in expansievat 56 werd een gasmengsel met een temperatuur van 155 °C verkregen, totaal 2474 kg, bestaande uit 247 kg NH_3 , 2116 kg CO_2 en 111 kg water. Dit gasmengsel werd naar de derde condensatiezone 10 geleid. De resterende vloeistoffase, 100.555 kg, bestaande uit 64.404 kg ureum, 5994 kg NH_3 , 5957 kg CO_2 en 24.200 kg water werd in druk verlaagd tot 3 bar en in de van een gas-vloeistof-scheider 8 voorziene verhittingszone 7 gevoerd. Hierbij kon een gasmengsel afgescheiden worden dat 4520 kg NH_3 , 5289 kg CO_2 en 1978 kg water bevatte. Dit gasmengsel werd geleid naar de tweede condensatiezone 9, waaraan tevens werd toegevoerd 6039 kg van een gasmengsel dat verkregen werd bij de desorptie van NH_3 en CO_2 uit het procescondensaat, bestaande uit 2207 kg NH_3 , 1417 kg CO_2 en 2415 kg water. Bovendien werd 3110 kg procescondensaat, dat 102 kg ureum, 185 kg NH_3 en 132 kg CO_2 bevatte, in de tweede condensatiezone 9 geleid. Hierbij werd 20.935 kg oplossing verkregen welke een temperatuur had van 75,2 °C en welke 33,8 gew.-% water bevatte. Een hoeveelheid van 9563 kg van deze oplossing werd in desorptiezone 25 bij een druk van 18 bar gestript met stoom, afkomstig van de hydrolysebehandeling van de in het procescondensaat aanwezige ureum. Het hierbij gevormde gasmengsel, 7630 kg, bevatte 3247 kg NH_3 , 3542 kg CO_2 en 841 kg water en had een temperatuur van 141 °C. Dit gasmengsel werd gecondenseerd in de resterende 11.372 kg oplossing, in de derde condensatiezone 10, waaraan bovendien 1085 kg vloeibare NH_3 met een temperatuur van 15 °C werden toegevoerd. In deze zone werd 22.561 kg carbamaatoplossing verkregen welke 21,2 gew.-% water bevatte. Het verbruik aan hogedrukstoom, inclusief dat voor de aandrijving van de CO_2 -compressor, was 1174 kg stoom van 40 bar.

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor de bereiding van ureum waarbij men in een synthese-
zone bij hoge druk en temperatuur uit kooldioxide en een overmaat
ammoniak een carbamaat en vrije ammoniak bevattende ureum-
syntheseoplossing vormt, deze oplossing onder druk onderwerpt aan
5 een stripbehandeling met gasvormig kooldioxide, ammoniak, een
inert gas of een mengsel van tenminste twee van deze gassen, de
hierbij verkregen gasfase condenseert in een eerste conden-
satiezone, in een verdere stap het in de gestripte ureum-
syntheseoplossing nog aanwezige carbamaat althans gedeeltelijk
10 ontleedt bij een lagere druk en de hierbij verkregen ammoniak en
kooldioxide met water als een gasfase afscheidt, welke gasfase in
een tweede condensatiezone wordt gecondenseerd, en men de
resterende ureumbevattende oplossing verder verwerkt tot een
waterige ureumoplossing of vast ureum, met het kenmerk, dat men
15 uit een deel van de in de tweede condensatiezone verkregen car-
bamaatoplossing een relatief waterarm gasmengsel vormt, dit rela-
tief waterarme gasmengsel in een derde condensatiezone bij een
druk tussen die van de verdere stap en 40 bar condenseert in het
resterende deel van de carbamaatoplossing uit de tweede conden-
20 satiezone, en men de gevormde carbamaatoplossing toevoert aan de
synthesezone.
2. Werkwijze volgens conclusie 1 met het kenmerk, dat men uit de
gestripte ureumoplossing, alvorens bij lagere druk het resterende
carbamaat te ontleden, bij de druk van de derde condensatiezone of
25 bij een hogere druk een ammoniak en kooldioxide bevattende
gasstroom afscheidt en deze gasstroom toevoert aan de derde con-
densatiezone.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2 met het kenmerk, dat men het
relatief waterarme gasmengsel vormt bij een druk van 10-25 bar en
30 bij deze druk condenseert in de derde condensatiezone.
4. Werkwijze volgens een of meer der conclusies 1-3 met het kenmerk,
dat men het relatief waterarme gasmengsel vormt door een deel van
de in de tweede condensatiezone verkregen carbamaatoplossing te
strippen met een gasstroom.

5. Werkwijze volgens conclusie 4 waarbij men de ureumoplossing door indampen en/of kristalliseren verder verwerkt, de hierbij verkregen dampen condenseert onder vorming van procescondensaat en hierin aanwezige ureum verwijdert door hydrolyse met het kenmerk,
5 dat men een deel van de in de tweede condensatiezone verkregen carbamaatoplossing stript met de gasstroom die gevormd wordt bij de hydrolyse van de in het procescondensaat aanwezige ureum.
6. Werkwijze volgens conclusie 5 met het kenmerk, dat men in de derde condensatiezone een druk toepast die ten hoogste gelijk is aan de
10 druk die toegepast is bij de hydrolyse van in het procescondensaat aanwezige ureum.
7. Werkwijze volgens een of meer der conclusies 1-6 met het kenmerk, dat men het watergehalte van de naar de synthesezone terug te voeren carbamaatoplossing instelt door regeling van de hoeveelheid
15 carbamaatoplossing uit de tweede condensatiezone die rechtstreeks aan de derde condensatiezone wordt toegevoerd.
8. Werkwijze voor de bereiding van ureum zoals beschreven en toegelicht aan de hand van de tekening en de voorbeelden.
9. Ureum en ureumoplossingen bereid onder toepassing van de werkwijze
20 volgens een of meer der voorgaande conclusies.

JL/WR

8201652

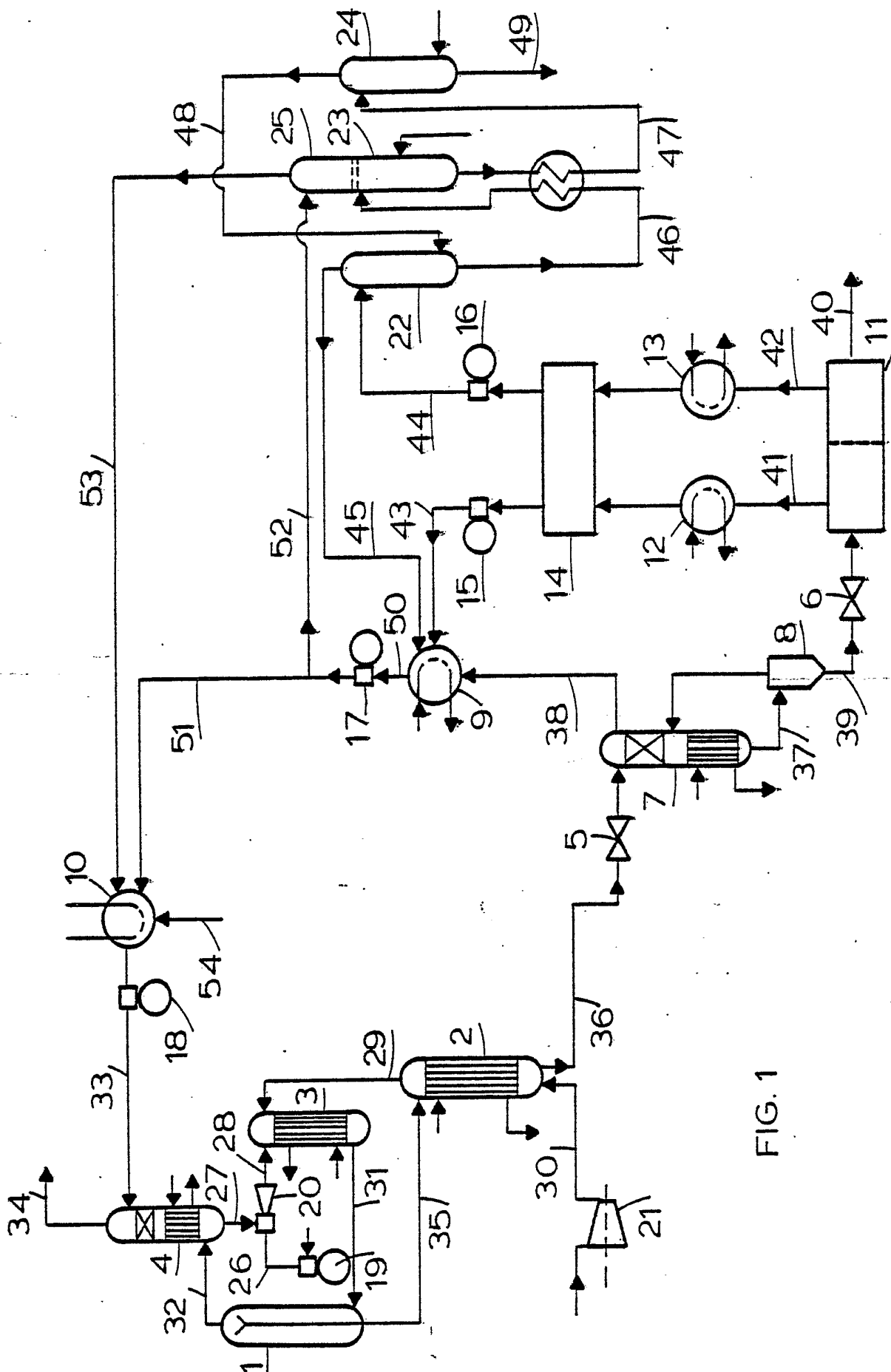


FIG. 1

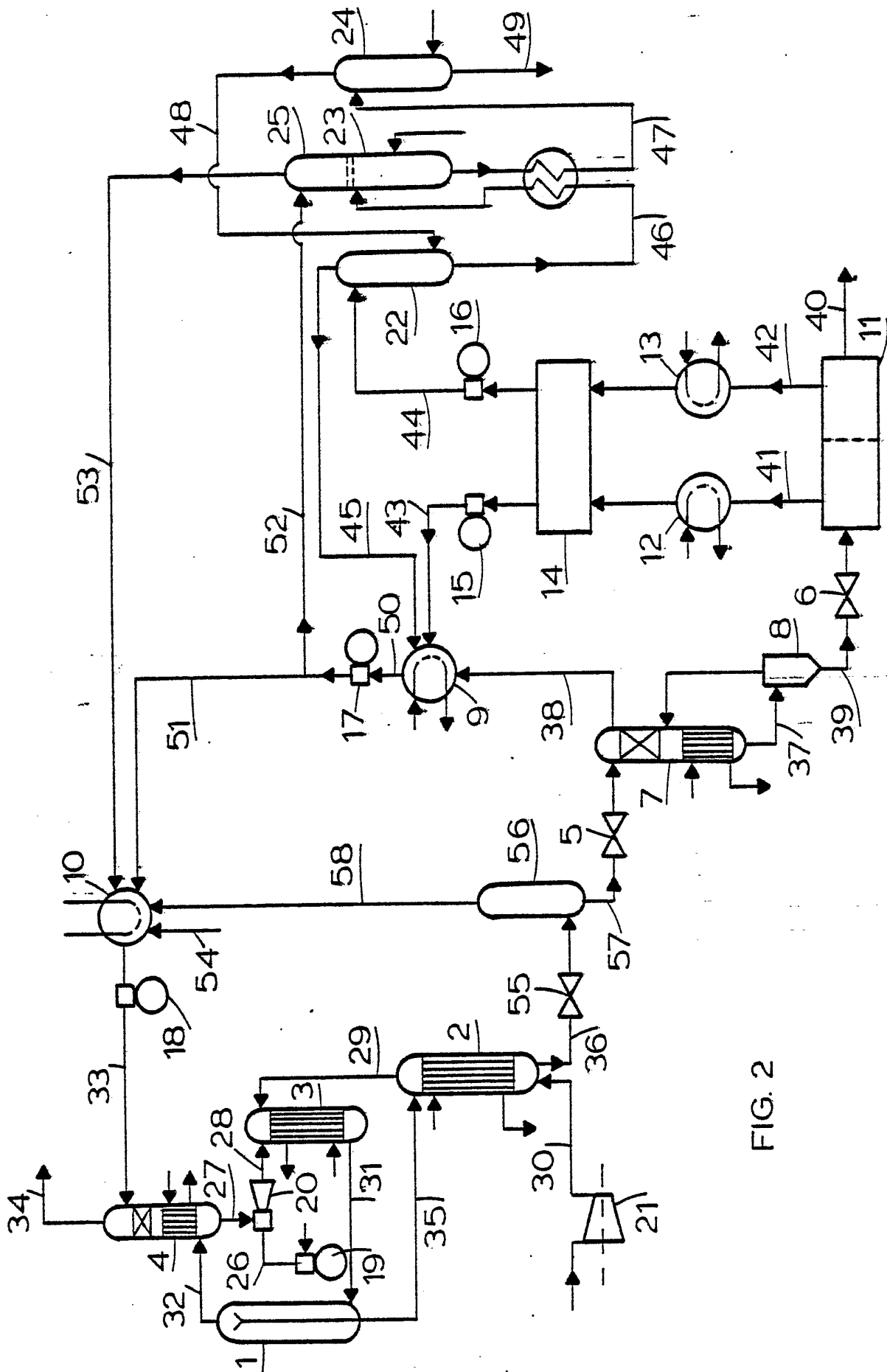


FIG. 2