



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8201581**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor het strippen van ammoniak en kooldioxyde uit een waterige ammoniumcarbonaatoplossing.**
- ⑤1 Int.Cl³: B01D 3/00, B01D 19/00, C07C 120/14.
- ⑦1 Aanvrager: The Lummus Company te Bloomfield, New Jersey, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. C.M.R. Davidson c.s.
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuiperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8201581.
- ②2 Ingediend 15 april 1982.
- ③2 Voorrang vanaf 23 april 1981.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 256945 .
- ⑥2 - -

-
- ④3 Ter inzage gelegd 16 november 1982.

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

Werkwijze voor het strippen van ammoniak en kooldioxyde uit een waterige ammoniumcarbonaatoplossing.

De uitvinding heeft betrekking op het winnen van ammoniak en in het bijzonder op het winnen van ammoniak uit een waterige oplossing van ammoniumcarbonaat.

Bij werkwijzen voor de bereiding van aromatische nitrilen wordt uit het gekoelde reactieprodukt een organische laag gewonnen van organische produkten en van onomgezet uitgangsmateriaal, alsmede een waterige laag van ammoniumcarbonaatoplossing. De oplossing wordt vervolgens gestript om ammoniak, kooldioxyde en sporen hoeveelheden opgeloste organische verbindingen te verwijderen, waarbij de over de top verwijderde fraktie verder wordt behandeld om ammoniak te winnen en kooldioxyde te lozen. Bij een dergelijke stripbehandeling wordt ammoniumcarbonaat gedissocieerd in ammoniak en kooldioxyde die beide uit de oplossing worden gestript. In een goed ontworpen stripinrichting zou het mogelijk moeten zijn om het ammoniumgehalte van de bodemoplossing te verlagen tot minder dan 100 dpm; gebleken is echter dat bij werken met een dergelijke stripkolom het ammoniumgehalte van de gestripte bodemstroom onregelmatig is en varieert van enkele honderden tot enkele duizenden dpm.

De uitvinding heeft nu betrekking op een verbeterde stripbehandeling waarmee het ammoniumgehalte van de gestripte bodemstromen wordt verlaagd.

Volgens de uitvinding wordt voorzien in een verbeterde werkwijze voor het strippen van ammoniak en kooldioxyde uit een waterige ammoniumcarbonaatoplossing, waarbij anorganische base in de stripkolom wordt ingevoerd op een punt gelegen beneden het punt waar de voedingsstroom van waterige ammoniumcarbonaatoplossing in de kolom wordt geleid. Gevonden werd namelijk dat de moeilijkheden met het verlagen van het ammoniumgehalte van de gestripte oplossing tot een lage concentratie het gevolg zijn van de aanwezigheid van organische ammoniumzouten en dat,

door invoeren van anorganische base in de kolom op een punt gelegen beneden het punt waar de voeding wordt ingevoerd maar boven de onderste schotel van de kolom, het mogelijk is ammoniak uit dergelijk ammoniumzout vrij te maken en dan die zo
5 vrijgemaakte ammoniak op de overige schotels in de bodemsektie van de stripkolom te strippen. Volgens de uitvinding wordt derhalve het ammoniumgehalte van de gestripte oplossing verlaagd tot consistente waarden door ammoniak vrij te maken uit de organische ammoniumzouten, waarbij de gedissocieerde ammoniak
10 uit de oplossing wordt gestript in de kolom op de overige schotels van de bodemsektie. Bovendien vormt, naar gemeend wordt, de anorganische base een overeenkomstig organisch zout dat uit de bodemfractie van de kolom kan worden verwijderd.

In het bijzonder wordt de anorganische base in de
15 kolom ingevoerd op een punt gelegen beneden het punt waar de voedingsstroom of uitgangsstroom wordt ingevoerd, maar boven de onderste schotel van de kolom, zodat er schotels overblijven voor het strippen van de gedissocieerde ammoniak. Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm van de werkwijze wordt de waterige
20 anorganische base in de stripkolom ingevoerd in de bodemsektie van die kolom op een punt dat is gelegen boven de onderste schotel (in het algemeen tenminste drie schotels boven de onderste schotel van de kolom), welk punt tevens is gelegen onder de schotel waarop de temperatuurstijging van schotel tot schotel afvlakt tot ongeveer een konstante waarde. Zo stijgt, bij
25 de stripbewerking, de temperatuur in de stripkolom beneden het punt waar de voeding wordt ingevoerd snel van schotel tot schotel naarmate ammoniak en kooldioxyde uit de oplossing worden gestript, terwijl de temperatuur daarna afvlakt tot
30 een ongeveer konstante waarde als het ammoniakgehalte wordt verlaagd tot een lagere waarde, bijvoorbeeld het ammoniakgehalte van de oplossing daalt tot beneden circa 0,5 %. Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm van de werkwijze wordt de anorganische base in de kolom ingevoerd beneden dit punt en op een
35 punt waar er nog wat schotels over zijn voor strippen van de

l vrijgemaakte ammoniak. Het zal duidelijk zijn dat de base ook op een hogere schotel aan de kolom zou kunnen worden toegevoerd; dergelijke omstandigheden zouden echter grotere hoeveelheden base vereisen om er zeker van te zijn dat er voldoende base be-
5 schikbaar is om praktisch alle organische ammoniumzouten te dissociëren. De base moet derhalve worden toegevoerd in een tenminste stoichiometrisch voldoende hoeveelheid om alle op het punt waar de base wordt ingevoerd in de oplossing aanwezige ammoniumverbindingen te dissociëren, om zo zeker te zijn dat
10 de organische ammoniumzouten worden gedissocieerd en het gevolg hiervan is dat, hoe hoger het punt ligt waar de base in de kolom wordt ingevoerd, hoe groter de vereiste hoeveelheid base is. Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm wordt de base daarom in de kolom ingevoerd op een schotel waar het ammoniakgehalte
15 van de oplossing door strippen is verlaagd tot een lage waarde, dat wil zeggen beneden circa 0,5 %, om de behoefte aan base voor de behandeling tot een minimum te beperken.

De anorganische base die in de strip-inrichting wordt ingevoerd kan een van een grote verscheidenheid van anorganische
20 basen zijn die in staat zijn organische ammoniumzouten te dissociëren; hiertoe behoren, maar niet uitsluitend, alkali- en aardalkalimetaalhydroxyden, waarvan aan natriumhydroxyde de voorkeur wordt gegeven vanwege de lage kostprijs. De base dient voorts een voldoende sterkte te hebben om het overeenkomstige
25 organische zout te vormen dat niet uit de oplossing in de kolom wordt gestript, om het mogelijk te maken dat dit uit de uit de bodemsektie van de kolom komende fraktie wordt gewonnen.

De hoeveelheid base die aan de kolom wordt toegevoerd zal variëren met het ammoniakgehalte van de oplossing in de
30 kolom op het punt waar de base wordt ingevoerd. Zoals hiervoor aangegeven dient de hoeveelheid base tenminste een stoichiome-
trisch voldoende hoeveelheid te zijn (in het alge-^{meen} wordt een stoichiometrische overmaat gebruikt) om alle ammoniumverbindingen (ammoniumcarbonaat zowel als andere ammoniumverbindingen)
35 te dissociëren teneinde ervan verzekerd te zijn dat er voldoende

base aanwezig is om de organische ammoniumzouten te dissociëren. Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm waarbij base aan de kolom wordt toegevoerd op een punt waar het ammoniakgehalte van de oplossing lager is dan 0,5 %, kan de base worden toegevoerd in
5 een hoeveelheid van 0,2-3,0 gew.%, bij voorkeur 0,5-1,0 gew.%, berekend op de in de kolom omlaaggaande stroom. De base wordt bij voorkeur toegevoegd in de vorm van een waterige oplossing met een concentratie van in het algemeen van de orde van 10-50 %.

10 Men laat de stripkolom in het algemeen werken bij een temperatuur aan het bovenende van 70-100° C, bij voorkeur van 80-90° C, een temperatuur bij de bodem van 100-130° C, bij voorkeur 110-120° C en onder een druk van de orde van 14-140 kPa overdruk, bij voorkeur 35-105 kPa overdruk. De genoemde
15 omstandigheden zijn illustratief voor de gangbare omstandigheden, maar er kunnen ook andere omstandigheden worden toegepast, hoewel dergelijke omstandigheden in het algemeen minder economisch zijn. Aan de warmtebehoefte voor de stripbehandeling kan worden voldaan door toevoeren van verse stoom of door toe-
20 passing van een geschikte herverdampers.

De uitvinding wordt nu verder beschreven aan de hand van de tekening die een vereenvoudigd schema weergeeft van een uitvoeringsvorm volgens de uitvinding.

Volgens de tekening wordt waterige ammoniumcarbonaat-
25 oplossing via leiding 10 ingevoerd in een stripkolom die schematisch algemeen is aangeduid met 11, waarbij deze oplossing wordt toegevoerd op de voedingsschotel van de kolom 12. Zoals is weergegeven wordt de voeding ingevoerd op de bovenste schotel teneinde niet oplosbare organische verbindingen uit de
30 oplossing te kunnen afdampen. Het zal duidelijk zijn dat de werkwijze niet is beperkt tot het invoeren van de ammoniumcarbonaatoplossing op de bovenste schotel. De waterige ammoniumcarbonaatoplossing bevat ook oplosbare organische ammonium-
zouten en in het bijzonder zouten van een of meer aromatische
35 zuren zoals benzoëzuur, tolueenzuur, ftaalzuur, ftalaminezuur

en dergelijke. Volgens de uitvinding kan die waterige ammonium-carbonaatoplossing verkregen zijn bij een reactie ter bereiding van een aromatisch nitrile door ~~amminolyse~~ of ~~am~~oxydatie van een aromatische koolwaterstof. Zo bevat bijvoorbeeld, bij de
5 bereiding van isoftalonitrile uit m-xyleen, het reactieeffluent van de zone waarin isoftalonitrile wordt gevormd, isoftalonitrile, onomgezet m-xyleen, ammoniak, kooldioxyde, waterdamp alsmede aromatische nitrilen, aromatische zuren en amiden als neven-
10 produkten. Het reactieeffluent wordt vervolgens afgeschrikt en gekoeld om verschillende vloeibare produkten te winnen. Zo kan het effluent bijvoorbeeld eerst worden afgeschrikt om isoftalonitrile alsmede enkele van de nevenprodukten uit die stroom te kondenseren en vervolgens verder worden afgeschrikt om verdere organische verbindingen en een waterige ammoniumcarbonaat-
15 oplossing te kondenseren. De organische verbindingen en de waterige ammoniumcarbonaatoplossing worden onderworpen aan fase-scheiding en de zo afgescheiden waterige ammoniumcarbonaatoplossing zal slechts een kleine hoeveelheid ammoniumzouten van aromatische zuren bevatten, bijvoorbeeld een hoeveelheid in de
20 orde van 0,01-0,10 %. Een dergelijke waterige ammoniumcarbonaatoplossing wordt als voeding gebruikt ^{die} door leiding 10 wordt toegevoerd aan de kolom.

Aan de stripkolom 11 wordt verse stoom toegevoerd door leiding 13 die dient om de warmte en de vereiste stripkondities
25 te geven. De kolom 11 werkt bij temperaturen en drukken zoals hiervoor aangegeven, teneinde het ammoniumcarbonaat te dissociëren tot ammoniak en kooldioxyde en om ook die ammoniak en dat kooldioxyde uit de oplossing te strippen.

Volgens de onderhavige uitvinding wordt verdund waterig
30 natriumhydroxyde aan de kolom 11 toegevoerd via leiding 14 en wel op schotel 16. Zoals hiervoor beschreven is volgens de voorkeursuitvoeringsvorm schotel 16 een schotel waarop het ammoniakgehalte van de omlaagvloeiende oplossing lager is dan 0,5 % en tevens een schotel waaronder nog verdere schotels aanwezig
35 zijn om ammoniak die door het waterige natriumhydroxyde

uit de ammoniumzouten van de aromatische zuren is gedissocieerd, te strippen.

Ammoniak en kooldioxyde worden als een gasvormige topfractie boven uit de kolom 11 gewonnen via leiding 17, waarna
5 die topfractie vervolgens verder wordt behandeld om kooldioxyde af te scheiden en te lozen en ammoniak te winnen om te worden teruggevoerd naar de nitrile bereiding.

De gestripte waterige oplossing met een verlaagd ammoniumgehalte wordt via leiding 18 uit kolom 11 gewonnen. Het ammoniumgehalte van de oplossing in leiding 18 zal variëren met
10 de aard van de oplossing die via leiding 10 in de kolom wordt geleid en met het ontwerp voor de kolom; de gestripte oplossing die wordt afgevoerd door leiding 18 zal echter, als gevolg van de toevoeging van alkali, een ammoniumgehalte hebben dat lager
15 is dan bereikt kan worden zonder toevoeging van de waterige natriumhydroxyde.

In het algemeen zal de waterige oplossing in leiding 18 steeds minder dan 100 dpm en bij voorkeur minder dan 20 dpm ammonium bevatten.

20 De uitvinding wordt nu verder beschreven en toegelicht in het volgende voorbeeld.

Voorbeeld

De ammoniumcarbonaatoplossing die als voeding werd toe-
25 gevoerd aan de stripinrichting was afkomstig uit een inrichting voor de bereiding van isoftalonitrile en had de volgende samenstelling:

		<u>gew. %</u>
30	NH ₃	19,00
	CO ₂	7,00
	H ₂ O	73,89
	NH ₄ CN	0,01
	Organische verbindingen	<u>0,10</u>
35		100,00

De verdeling van de organische verbindingen was ongeveer als volgt:

	meta-xyleen	20 dpm
5	meta-toluonitrile	20
	isofthalonitrile	20
	cyanobenzamide	150
	isofthalamide	200
	meta-toluamide	20
10	ammoniumisofthalaat	300
	ammoniumisofthalamaat	<u>300</u>
		1030 dpm

De oplossing die was voorverhit werd op de bovenste schotel van de stripkolom ingevoerd welke stripkolom 30 schotels bezat. De stripkolom was ontworpen om praktisch alle ammoniak en CO₂ uit de oplossing te strippen zodat circa 100 dpm ammoniumionen in de gestripte oplossing achterbleven. De boven uit de kolom afgevoerde stroom voerde alle ammoniak, CO₂, 20 % van het water en een deel van de meer vluchtige organische verbindingen uit de voeding af. Deze stroom werd naar een inrichting voor het terugwinnen van produkt geleid (niet weergegeven) om de ammoniak te winnen.

De druk bovenin de stripkolom werd op 35 kPa overdruk gehouden en de druk onderin de kolom kwam uit op circa 56 kPa overdruk. De temperatuur aan het bovineinde van de kolom bedroeg circa 85° C. Halverwege omlaag in de kolom was de temperatuur in de stripkolom op de schotel gemeten 112° C. De temperatuur op de daarondergelegen schotels steeg zeer langzaam tot 113° C op de onderste schotel. Dit geeft aan dat het grootste deel van de ammoniak en het CO₂ uit de oplossing waren gestript toen die op schotel no. 15 kwam. De stoom voor het strippen werd geleverd door een herverdamer onderaan de stripkolom.

Hoewel deze stripkolom stabiel bleek te werken, varieerde de concentratie aan ammoniumionen in de gestripte oplossing

echter van 100-1000 dpm. Bovendien werden organische verbindingen in het middelste gedeelte van de stripkolom vastgehouden.

Er werd nu alkalihydroxydeoplossing toegevoerd op schotel no. 20 in een zodanige hoeveelheid dat de alkalihydroxyde-
5 concentratie op de schotel 0,5 % bedroeg. De gebruikte hoeveelheid alkalihydroxyde was groter dan de stoechiometrische hoeveelheid die nodig was om het NH_3 vrij te maken dat aan de organische zuren was verbonden. De overmaat alkalihydroxyde die werd gebruikt was bestemd om te reageren met eventueel ammonium-
10 carbonaat dat op de betreffende schotel nog in de oplossing aanwezig zou kunnen zijn. De tien schotels die gelegen waren beneden de schotel waarop de alkalihydroxydeoplossing werd toegevoerd maakten het mogelijk dat de vrijgemaakte ammoniak uit de oplossing werd gestript. Na toevoegen van de alkalihydroxydeoplossing
15 daalde de ammoniumconcentratie in de gestripte oplossing tot 20-75 dpm.

De langzame accumulatie van een afzonderlijke organische fase in de stripkolom verdween na toevoeren van alkalihydroxydeoplossing. De alkalihydroxyde reageerde kennelijk met de zwakke
20 organische zuren die uit hun ammoniumzouten werden gedissocieerd door strippen, onder vorming van oplosbare natriumzouten. De toevoeging van alkalihydroxydeoplossing had derhalve twee gunstige effecten.

De onderhavige uitvinding is in het bijzonder gunstig
25 doordat het mogelijk is op effectieve wijze ammoniak en kool-dioxyde te strippen uit een waterige ammoniumcarbonaatoplossing die organische ammoniumzouten en in het bijzonder ammoniumzouten van aromatische zuren bevat. Door volgens de uitvinding te werk te gaan is het mogelijk het ammoniakgehalte van de gestripte
30 oplossing te verlagen tot konstante waarden zonder dat het nodig is te voorzien in een extra stripinrichting.

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor het strippen van ammoniak en kool-
dioxyde uit een waterige ammoniumcarbonaatoplossing die organische
ammoniumzouten bevat in een stripkolom die een aantal schotels,
een topkompartiment en een bodemkompartiment omvat, met het ken-
5 merk dat men een anorganische base invoert in de kolom op een
punt gelegen beneden het punt waar de waterige ammoniumcarbonaat-
oplossing wordt ingevoerd en wel op een schotel gelegen boven
de schotel die grenst aan de bodemsektie, teneinde ammoniak uit
de organische ammoniumzouten vrij te maken en de uit de oplossing
10 vrijgemaakte ammoniak te strippen.

2. Werkwijze volgens conclusie 1 met het kenmerk dat
de base wordt ingevoerd in de kolom op een punt waar het
ammoniakgehalte van de oplossing kleiner is dan 0,5 %.

3. Werkwijze volgens conclusie 2 met het kenmerk dat
15 de base wordt ingevoerd in de kolom op een schotel die tenminste
drie schotels boven de bodemsektie van de kolom is gelegen.

4. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies
met het kenmerk dat het organische ammoniumzout een ammonium-
zout is van een aromatisch zuur.

20 5. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies
met het kenmerk dat de base natriumhydroxyde is.

6. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies
met het kenmerk dat de waterige ammoniumcarbonaatoplossing een
oplossing is verkregen bij de bereiding van een aromatisch
25 nitrile en het organische ammoniumzout een ammoniumzout is van
een aromatisch zuur.

7. Werkwijze volgens conclusie 6 met het kenmerk dat
de base wordt ingevoerd op een schotel van de kolom waar het
ammoniakgehalte van de oplossing kleiner is dan 0,5 %, welke
30 schotel tenminste drie schotels boven het bodemkompartiment van
de kolom is gelegen.

8. Werkwijze volgens conclusie 7 met het kenmerk dat
de base natriumhydroxyde is.

9. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies
met het kenmerk dat de kolom werkt bij een toptemperatuur van 70-
100° C, een bodemtemperatuur van 100-130° C en een druk van 14-
140 kPa overdruk.

5 10. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies
met het kenmerk dat de waterige ammoniumcarbonaatoplossing 0,01-
0,10 % ammoniumzouten van aromatische zuren bevat.

10

8201581

