

---

Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8104040**

Nederland

⑲ NL

---

- ⑤④ **Werkwijze voor de bereiding van ureum.**
- ⑤① Int.Cl.<sup>3</sup>: 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. 8104040.
  - ②② Ingediend 1 september 1981.
  - ③② --
  - ③③ --
  - ③① --
  - ⑥② ---

---

④③ Ter inzage gelegd 5 april 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 B.V.

Uitvinders: Petrus J.M. VAN NASSAU te Munstergeleen

Andreas J. BIERMANS te Urmond

Kees JONCKERS te Born

Mario G.R.T. DE COOKER te Beek

1

PN 3318

WERKWIJZE VOOR DE BEREIDING VAN UREUM

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de bereiding van ureum.

Een veelvuldig toegepaste werkwijze voor de bereiding van ureum is beschreven in European Chemical News Urea Supplement van 17 januari 1969 bladzijden 17-20. Hierbij wordt de in een reactiezone bij hoge druk en temperatuur gevormde ureumsyntheseoplossing bij synthesesdruk onderworpen aan een stripbehandeling door de oplossing onder toevoer van warmte in tegenstroom in contact te brengen met gasvormig CO<sub>2</sub>, zodat het grootste deel van het in de oplossing aanwezige carbamaat wordt ontleed in NH<sub>3</sub> en CO<sub>2</sub>, en worden deze ontledingsprodukten gasvormig uit de oplossing afgedreven en samen met een geringe hoeveelheid waterdamp en de voor het strippen gebruikte CO<sub>2</sub> afgevoerd. Het aldus afgevoerde gasmengsel wordt vervolgens in een condensatiezone voor het grootste gedeelte gecondenseerd, waarna zowel de hierbij gevormde waterige carbamaatoplossing als het niet gecondenseerde gasmengsel naar de reactiezone voor de ureumvorming wordt gevoerd. Door verdere condensatie van het gasmengsel wordt hier de voor de omzetting van carbamaat in ureum benodigde warmte verkregen en behoeft geen warmte van buitenaf te worden toegevoerd. De voor de stripbehandeling benodigde warmte wordt verkregen door condensatie van hogedrukstoom aan de buitenzijde van de pijpen van de verticale warmtewisselaar waarin de stripbehandeling plaatsvindt. Volgens genoemde publicatie is per ton ureum ongeveer 1000 kg stoom van ongeveer 26 bar nodig. In de praktijk is het verbruik aan hogedrukstoom (25 bar) inmiddels teruggebracht tot circa 850 kg per ton ureum. De bij de stripbehandeling gebruikte warmte wordt weliswaar bij de condensatie van het door de stripbehandeling afgescheiden gasmengsel gedeeltelijk teruggewonnen, doch gezien het temperatuurniveau waarop deze conden-

8104040

satie plaatsvindt kan hiermee slechts stoom van 3-5 bar worden gevormd, waarvoor in het proces zelf en vaak ook daarbuiten niet voldoende toepassingsmogelijkheden aanwezig zijn. Om deze reden, maar vooral met het oog op de steeds stijgende energieprijzen is het noodzakelijk het verbruik van hogedrukstoom zoveel mogelijk te verminderen en kan het, afhankelijk van locale situaties, gewenst zijn een overschot aan lagedrukstoom te vermijden of sterk te beperken.

Er zijn reeds verscheidene voorstellen gedaan om de bij de vorming van carbamaat uit  $\text{NH}_3$  en  $\text{CO}_2$  vrijkomende warmte te gebruiken om de warmtebehoefte bij de stripbehandeling te dekken. Om uiteenlopende redenen zijn deze voorstellen tot nu toe niet in praktijk gebracht. Zo is uit het Britse octrooischrift 1 147 734 een werkwijze bekend waarbij de ureumvorming plaatsvindt in twee opeenvolgende reactiezones aan de eerste waarvan de verse  $\text{NH}_3$  en althans een deel van de verse  $\text{CO}_2$  worden toegevoerd. De in deze reactiezone vrijkomende reactiewarmte wordt via ingebouwde warmtewisselingselementen overgedragen aan de ureumsyntheseoplossing die in de tweede reactiezone bij een druk gelijk aan of lager dan die in de eerste reactiezone is gevormd. De ontledingsprodukten van het in de oplossing aanwezige carbamaat die hierbij worden gevormd worden met behulp van een inert gas uit de oplossing gestript. Bij deze werkwijze is het noodzakelijk de verse  $\text{NH}_3$  en  $\text{CO}_2$  voor te verhitten tot een hoge temperatuur, bijvoorbeeld de synthesetemperatuur in de eerste reactiezone, teneinde over voldoende warmte te beschikken voor de ontleding van carbamaat in de stripzone. Ook hiervoor is hogedrukstoom nodig. Van het bij dit proces gevormde warmteoverschot komt via een koelsysteem voor de tweede reactiezone slechts een gering deel ter beschikking in de vorm van stoom van ongeveer 5 bar, het grootste deel komt op een laag temperatuurniveau vrij in de bij de druk van de tweede reactiezone werkende absorptiekolom waarin de in de stripzone afgedreven  $\text{NH}_3$  en  $\text{CO}_2$  worden gescheiden van het inerte stripgas en is dus slechts geschikt voor de produktie van stoom van ongeveer 2 bar, waarvoor vrijwel geen toepassingsmogelijkheden in het proces aanwezig zijn.

Voorts is het uit de ter inzage gelegde Nederlandse octrooiaanvraag 7307036 bekend de carbamaat- en de ureumvorming te doen plaatsvinden in de mantelruimte van een verticale buizenwarmtewis-

selaar waarvan de buizen aan de bovenzijde in verbinding staan met de mantelruimte. De in de mantelruimte gevormde ureumsyntheseoplossing stroomt in de buizen naar beneden, waarbij de bij de ontleding van carbamaat met behulp van de via de wand van de buizen overgedragen reactiewarmte vrijkomende  $\text{NH}_3$  en  $\text{CO}_2$  uit de oplossing worden gestript. Om het carbamaat zo volledig mogelijk te ontleden is het noodzakelijk de reactiewarmte op een zo hoog mogelijk temperatuurniveau beschikbaar te krijgen en optimaal aan de te strippen oplossing over te dragen. De hiertoe voorgestelde maatregelen omvatten onder meer het uitvoeren van de ureumsynthese en de stripbehandeling bij een temperatuur van 210 tot  $245^\circ\text{C}$  en een druk van 250 tot 600 bar, handhaving van een relatief hoge  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$ -molverhouding in de vloeistoffase in de reactiezone en naast gedeeltelijke recirculatie van het uit de stripzone afgevoerde gasmengsel, circulatie van een hoeveelheid extra gasmengsel, dat hier voor beschikbaar wordt gehouden door in de reactiezone slechts een deel van de toegevoerde gasvormige  $\text{NH}_3$  en  $\text{CO}_2$  te condenseren. Hierdoor is de gewichtshoeveelheid ureum laag ten opzichte van de toegevoerde hoeveelheden  $\text{NH}_3$  en  $\text{CO}_2$ . Met het oog op de hoge temperaturen dienen de toe te passen constructiematerialen ten aanzien van de corrosiebestendigheid aan hoge eisen te voldoen. De hogere druk en de bijzondere constructie van de gecombineerde reactor-stripper vergen hoge investeringen. Hierdoor is deze werkwijze slechts weinig of niet economischer dan de in de praktijk toegepaste werkwijze volgens het boven genoemde artikel in European Chemical News Urea Supplement.

De uitvinding heeft nu tot doel een werkwijze te verschaffen waarbij de voor de ontleding van niet omgezet carbamaat benodigde hoeveelheid hogedrukstoom aanzienlijk wordt verminderd, zonder dat hierbij de nadelen van de bovengenoemde bekende werkwijzen optreden. Dit wordt volgens de uitvinding bereikt door de condensatie van ammoniak en kooldioxide in de reactiezone te laten geschieden in de aanwezigheid van relatief grote hoeveelheden ureum en water. De gemiddelde temperatuur in de reactiezone stijgt hierdoor aanmerkelijk, zodat de reactiewarmte op een zodanig hoog temperatuurniveau beschikbaar komt, dat bij de stripbehandeling het gewenste afdrijfrendement wordt bereikt.

De uitvinding heeft dus betrekking op een werkwijze voor de bereiding van ureum waarbij men bij hoge druk en temperatuur uit kooldioxide en een overmaat ammoniak een carbamaat en vrije ammoniak bevattende syntheseoplossing vormt, althans een deel van de ureum-  
5 vorming laat plaatsvinden in een reactiezone die warmte uitwisselt met een stripzone waarin de ureumsyntheseoplossing aan een stripbehandeling wordt onderworpen en de gestripte ureumsyntheseoplossing verwerkt tot een ureumoplossing of vast ureum. Deze werkwijze is hierdoor gekenmerkt, dat men in de reactiezone de ureumvorming voortzet tot  
10 tenminste 50% van het bij de gekozen reactieomstandigheden bereikbare evenwichtsgehalte aan ureum is gevormd. Bij voorkeur zet men de ureumvorming zover voort, dat tenminste 80% van de weg naar het evenwicht is afgelegd.

Ter verdere verhoging van het temperatuurniveau in de reactiezone en tevens ter verbetering van de warmteoverdracht van de reactiezone naar de stripzone kan de reactiezone worden uitgevoerd als een doorgemengde reactor. Hiertoe kan men de stripbehandeling op op zichzelf bekende wijze uitvoeren in de pijpen van een verticale pijpen-warmtewisselaar waarvan de mantelruimte als reactiezone dienst doet en  
15 beperkt men het temperatuurverschil tussen top en bodem van deze zone tot ten hoogste 5°C. Bij voorkeur houdt men dit temperatuurverschil op ten hoogste 2°C.

De werkwijze volgens de uitvinding vereist niet de toepassing van extreem hoge drukken en temperaturen, maar kan worden uitgevoerd onder gebruikelijke omstandigheden van druk en temperatuur namelijk  
25 125-250 bar respectievelijk 170-205°C en tevens kan men in de reactiezone en de stripzone dezelfde druk toepassen.

De hoeveelheid carbamaat die nog aanwezig is in de ureumsyntheseoplossing die in de reactiezone is gevormd kan worden verminderd door toepassing van een grote overmaat  $\text{NH}_3$  en van langere verblijftijden, zodat een groter deel van de totale hoeveelheid gevormd carbamaat wordt omgezet in ureum. Laatstgenoemde maatregel vereist echter een grotere reactiezone, hetgeen bij de capaciteiten van moderne inrichtingen voor de bereiding van ureum, die 1500-2000  
35 ton per dag en zelfs meer bedragen, constructieve en logistieke problemen kan geven. Deze problemen kunnen worden vermeden door de in

de reactiezone gevormde ureumsyntheseoplossing in een afzonderlijke nareactiezone verder te laten reageren, tot, afhankelijk van de hierin toegepaste reactieomstandigheden, 90-97 % van de bereikbare evenwichtshoeveelheid ureum is gevormd. In het algemeen heeft verdere voortzetting van de ureumvorming onder gelijkblijvende omstandigheden geen zin, daar de kosten wegens de dan nog slechts lage omzettingssnelheid van carbamaat in ureum en de als gevolg hiervan noodzakelijke lange verblijftijd het voordeel van een met enkele procenten toenemende hoeveelheid ureum zouden overtreffen. Door nu in de nareactiezone en eventueel in de reactiezone de ureumvorming te laten verlopen bij een druk hoger dan die waarbij de stripbehandeling plaatsvindt bereikt men dat het evenwicht carbamaat-ureum naar de ureumzijde verschuift en de ureumsyntheseoplossing dus minder te ontleden carbamaat bevat. Een geringe verhoging van de druk in de reactiezones resulteert reeds in een hogere conversie, doch indien men in de nareactiezone een hogere druk toepast dan in de reactiezone is het aan te bevelen een drukverschil van 10 bar of meer aan te houden. Bij voorkeur wordt dan in de reactiezone een druk van 125-150 bar en in de nareactiezone een druk van 160-250 bar toegepast. De stripbehandeling kan dan plaatsvinden bij de druk die in de reactiezone wordt toegepast.

Indien bij deze uitvoering van de werkwijze volgens de uitvinding de hoeveelheid warmte die in de reactiezone beschikbaar komt voor de stripbehandeling wegens een te laag temperatuurniveau niet voldoende is om bij de stripbehandeling een aanvaardbaar afdrijfrendement te bereiken kan men de in de stripzone behandelde ureum en carbamaat bevattende oplossing aan een tweede stripbehandeling onderwerpen waarbij de voor de ontleding van het carbamaat benodigde warmte door middel van stoom wordt toegevoerd. Deze tweede stripbehandeling kan worden uitgevoerd bij de druk van de eerste stripbehandeling of bij een lagere druk. In plaats daarvan kan men een deel van de te behandelen ureumsyntheseoplossing rechtstreeks aan de stripbehandeling met stoomverhitting onderwerpen. Voorts kan men de ureumsyntheseoplossing eerst strippen onder verhitting met stoom en vervolgens strippen onder gebruikmaking van de in de reactiezone vrijkomende warmte.

Volgens de uitvinding kan men de hoeveelheid voor de strip-  
behandeling bruikbare warmte voorts verhogen door de druk in de reac-  
tiezone hoger te kiezen dan de druk waarbij de stripbehandeling  
plaatsvindt, daar dan de condensatie van  $\text{NH}_3$  en  $\text{CO}_2$  tot carbamaat in  
5 de reactiezone bij hogere temperatuur geschiedt. Bij voorkeur kiest  
men het drukverschil dan tussen 20 en 120 bar. Een drukverschil tussen  
40 en 60 bar heeft echter het voordeel, dat voldoende warmte kan wor-  
den overgedragen terwijl het gasmengsel uit de stripzone, dat op de  
druk van de reactiezone moet worden gebracht als gevolg van de lage  
10 compressiefactor kan worden gecompriemd zonder dat tussenkoeling  
noodzakelijk is en de constructie van de inrichting die de reactiezone  
en de stripzone bevat eenvoudig kan zijn.

De uitvinding zal nu worden toegelicht aan de hand van de  
bijgevoegde tekening. Hierin heeft figuur 1 betrekking op een uit-  
15 voeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding waarbij de strip-  
behandeling in twee opeenvolgende stappen wordt uitgevoerd. Figuur 2  
geeft schematisch een uitvoeringsvorm weer waarbij een deel van de te  
behandelen ureumsyntheseoplossing wordt gestript met behulp van de in  
een geïntegreerde reactorstrippereenheid beschikbare warmte en het  
20 overige deel aan een afzonderlijke stripbehandeling wordt onderworpen.  
Figuur 3 geeft een uitvoeringsvorm weer waarbij uit de ureumsynthese-  
oplossing eerst een deel van het aanwezige carbamaat wordt afgedreven  
door verhitting met stoom en vervolgens met behulp van in een geïnt-  
egreerde reactor-strippereenheid beschikbare warmte het grootste deel  
25 van het dan nog aanwezige carbamaat uit de ureumoplossing wordt  
gestript.

In de figuren stelt A een reactor-stripper voor, waarin de  
reactiezone zich in de mantelzijde en de stripzone zich in de pijpen  
van een verticale pijpenwarmtewisselaar bevinden. Met B is een  
30 hogedrukcarbamaatcondensor aangeduid, met C een nareactor, met D een  
verhitter-ontleder en met E een wasinrichting. F, G, H, K en L geven  
respectievelijk een  $\text{CO}_2$ -compressor, een  $\text{NH}_3$ -verhitter, een  
gasejecteur, een  $\text{NH}_3$ -pomp en een carbamaatpomp aan.

In de uitvoeringsvorm volgens figuur 1 wordt de via 20 aangevoerde  
35 ureumsyntheseoplossing, die naast ureum en water niet omgezet car-  
bamaat en niet gebonden  $\text{NH}_3$  bevat, in de stripzone van reactor-  
stripper A in tegenstroom behandelt met gasvormig  $\text{CO}_2$  dat wordt

aangevoerd via 1 en door compressor F onder een druk van bijvoorbeeld 240 bar via 2 onder in de stripzone wordt geleid. Aan de CO<sub>2</sub> wordt lucht of een ander zuurstof bevattend inert gasmengsel toegevoegd om de materialen die bij hoge temperaturen in aanraking komen met carbamaat bevattende oplossingen in passieve toestand te houden. In de stripzone wordt onder toevoer van warmte uit de reactiezone een gasmengsel gevormd dat bestaat uit de toegevoerde verse CO<sub>2</sub> en de door de stripbehandeling uit de ureumsyntheseoplossing afgedreven NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O. Dit gasmengsel wordt via 4 uit reactor-stripper A afgevoerd. De gestripte ureumsyntheseoplossing, die nog een hoeveelheid ammoniumcarbamaat bevat, wordt afgevoerd via 5 na verlaging van de druk in expansieafsluiter 6 tot bijvoorbeeld 140 bar. Desgewenst kan de druk verder worden verlaagd. Na afscheiding van het hierbij vrijkomende eveneens uit NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O bestaande gasmengsel in gas-vloeistofscheider S<sub>1</sub>, wordt de overblijvende ureumoplossing via 7 in verhitter-ontleder D geleid, die is uitgevoerd als een verticale pijpenwarmtewisselaar, en waarin de warmte wordt toegevoerd door middel van stoom van 20-25 bar. Hierin wordt vrijwel al het nog aanwezige carbamaat ontleed in NH<sub>3</sub> en CO<sub>2</sub>. Deze worden samen met een geringe hoeveelheid waterdamp in de vorm van een gasmengsel van de ureumoplossing gescheiden en afgevoerd via 8. De ureumoplossing wordt via 9 afgevoerd, waarna zij op op zichzelf bekende wijze wordt onderworpen aan verdere bewerkingen om het resterende carbamaat en ammoniak te verwijderen en verwerkt te worden tot een geconcentreerde oplossing of vast ureum.

In de hier weergegeven uitvoeringsvorm wordt de te behandelen ureumoplossing onder in de verhitter-ontleder D geleid en stromen oplossing en vrijkomende gassen in gelijkstroom door de pijpen. Het is ook mogelijk de ureumoplossing boven in de verhitter te leiden en deze in tegenstroom met de afgedreven gassen in de pijpen naar beneden te laten stromen. In dat geval kan de afscheiding van het door de drukverlaging in expansieafsluiter 6 vrijkomende gasmengsel in de kop van verhitter-ontleder D plaatsvinden en is een afzonderlijke gasvloeistofscheider S, overbodig.

Van het via 4 uit reactor-stripper A afgevoerde gasmengsel wordt een gedeelte via 10 en ejecteur 11 onder in de mantelruimte van



reactor-stripper A, waarin zich de reactiezone bevindt, geleid. Ejecteur H wordt aangedreven met behulp van de verse  $\text{NH}_3$  die wordt aangevoerd via 3, door pomp K op de vereiste druk en in  $\text{NH}_3$ -verhitter G op de gewenste temperatuur wordt gebracht en vervolgens via 11 wordt  
5 toegevoerd. Het overige deel van het via 4 afgevoerde gasmengsel wordt via 12 en expansieafsluiter 13 naar carbamaatcondensor B geleid. De druk hierin is gelijk aan de druk waaronder verhitter D werkt. Tevens wordt aan carbamaatcondensor B via 8 en 15 het in verhitter-ontleder D afgedreven gasmengsel en via 14 en 15 het gasmengsel dat eventueel in  
10 gas-vloeistofscheider  $S_1$  van de ureumoplossing is gescheiden toegevoerd. In carbamaatcondensor B wordt het toegevoerde gas in aanwezigheid van via 16 uit wasser D aangevoerde carbamaatoplossing gedeeltelijk gecondenseerd onder vorming van stoom van bijvoorbeeld 3-6 bar. De hierbij gevormde carbamaatoplossing wordt door middel van  
15 carbamaatpomp L op de in de stripzone toegepaste druk gebracht en via 17 onder in de reactiezone van reactor-stripper A geleid. Het niet gecondenseerde gasmengsel, dat een deel van de met de verse  $\text{CO}_2$  en  $\text{NH}_3$  in het proces ingevoerde inerte gassen bevat, stroomt via 18 naar wasser E.

20 In de reactiezone wordt een groot deel van de  $\text{NH}_3$  en  $\text{CO}_2$  die via 10 en 11 en ejecteur H worden toegevoerd omgezet in carbamaat en dit carbamaat en het carbamaat dat door carbamaatpomp L en 17 uit carbamaatcondensor B wordt aangevoerd wordt gedeeltelijk omgezet in ureum en water. Bij de carbamaatvorming komt een hoeveelheid warmte vrij,  
25 terwijl bij de omzetting van carbamaat in ureum en water warmte wordt verbruikt. Er is echter een warmteoverschot beschikbaar voor de ontleding van niet omgezet carbamaat in de stripzone. Door nu volgens de uitvinding de vorming van carbamaat te laten plaatsvinden in de aanwezigheid van een hoeveelheid ureum en water wordt in de reactiezone een hogere temperatuur bereikt, zodat een groter deel van het  
30 warmteoverschot naar de stripzone wordt overgedragen. Dit effect is reeds van invloed indien in de reactiezone ongeveer de helft van de bij de toegepaste reactieomstandigheden bereikbare evenwichtshoeveelheid ureum wordt gevormd en neemt toe naarmate een groter gedeelte van  
35 de weg naar het evenwicht wordt afgelegd. In het algemeen zal men dit gedeelte daarom boven 70 % kiezen. Ureumvorming boven 90 % van de

evenwichtshoeveelheid vereist wegens de sterk afnemende reactiesnelheid aanmerkelijk langere verblijftijden en hierdoor een onaantrekkelijk groot volume van de reactiezone.

Bij gegeven druk in de reactiezone, overmaat  $\text{NH}_3$ , molaire verhouding  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  en verblijftijd ligt de in de reactiezone bereikbare temperatuur vast. Ook de hoeveelheid via ejecteur H toe te voeren gasmengsel is dan bepaald daar de verblijftijd hiervan afhankelijk is en de hoeveelheid warmte die wordt overgedragen door vergroting van de hoeveelheid gas niet meer toeneemt. De niet gebruikte warmte wordt uit het proces afgevoerd door een deel van het uit de stripzone afgevoerde gasmengsel in carbamaatcondensor B en wasinrichting E te condenseren en door een deel van het uit de reactiezone afgevoerde gasmengsel te condenseren in nareactor C en wasinrichting E. De reactiezone dient intensief te worden doorgemengd, teneinde een zo gelijkmatig mogelijke temperatuurverdeling en zo goed mogelijke warmteoverdracht te bereiken. Dit wordt reeds in zekere mate verkregen door het gasmengsel en de carbamaatoplossing van beneden naar boven door de reactiezone te laten stromen. Door het aanbrengen van schotten, leidplaten of dergelijke elementen wordt de doormenging en hiermee de warmteoverdracht verder verbeterd.

In de reactiezone wordt een oplossing van ureum, water,  $\text{NH}_3$  en carbamaat gevormd welke samen met het niet gecondenseerde gas via 19 wordt geleid naar nareactor C waarin dezelfde druk heerst als in reactor-stripper A en de ureumvorming wordt voortgezet tot tenminste 90 % van de hierin toegepaste reactiecondities bereikbare evenwichtshoeveelheid ureum is gevormd. De hiervoor benodigde warmte wordt verkregen door carbamaatvorming uit de via 19 toegevoerde gasvormige  $\text{NH}_3$  en  $\text{CO}_2$ . De verkregen ureumsyntheseoplossing stroomt via 20 naar de stripzone in reactor-stripper A, terwijl uit de top van de nareactor een gasmengsel bestaande uit inerte gassen,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$  via 21 en expansieafsluiter 22 naar de wasser E wordt gevoerd, waarin bij dezelfde druk als toegepast in verhitter D en carbamaatcondensor B door wassen met via 23 aangevoerd water of verdunde carbamaatoplossing onder afvoer van absorptiewarmte  $\text{NH}_3$  en  $\text{CO}_2$  worden teruggewonnen. Het overblijvende spugasmengsel wordt via 24 afgevoerd, de verkregen oplossing wordt via 16 naar carbamaatcondensor B geleid.

8104040

Met de bovenbeschreven uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding kan ten opzichte van het in de inleiding besproken bekende werkwijze afhankelijk van de gekozen procescondities een vermindering van het hogedrukstoomverbruik (25 bar) van circa 10 %  
5 worden bereikt. Hierbij wordt de totale hoeveelheid ureum-syntheseoplossing in de stripzone van reactor-stripper A behandeld. De hoeveelheid voor de stripbehandeling beschikbare warmte is evenwel beperkt, zodat slechts een relatief laag striprendement kan worden bereikt en nog een aanzienlijke hoeveelheid carbamaat in verhit-  
10 ontleder D moet worden ontleed en afgedreven.

In de uitvoeringsvorm volgens Figuur 2 wordt de in nareactor C gevormde ureumsyntheseoplossing gesplitst in een gedeelte, bijvoorbeeld 20-50 % van de totale hoeveelheid, dat via 20 aan de stripzone in reactor-stripper A wordt toegevoerd, en een gedeelte, bijvoorbeeld  
15 50-80 % van de totale hoeveelheid, dat via 25 en expansieafsluiter 26 via gas-vloeistofscheider S<sub>1</sub> naar verhit-ontleder D wordt gevoerd. Het aan de stripzone in reactor-stripper A toegevoerde gedeelte wordt zodanig gekozen, dat met de voor de stripbehandeling beschikbare warmte een normaal of hoger striprendement wordt bereikt, zodat de in  
20 de stripzone behandelde ureumoplossing na verlaging van de druk in expansieafsluiter 6 met de in verhit-ontleder D behandelde ureumoplossing op bekende wijze verder kan worden verwerkt. In dit geval wordt de gehele in het proces benodigde hoeveelheid NH<sub>3</sub> aan de reactiezone in reactor-stripper A toegevoerd. Zo nodig kan evenwel een  
25 deel ervan aan carbamaatcondensor B worden toegevoerd via 39 en expansieafsluiter 40. Deze uitvoeringsvorm leidt, ook weer afhankelijk van de procescondities, tot een besparing aan hogedrukstoom (25 bar) van 20-60 %.

In de uitvoeringsvorm volgens Figuur 3 wordt de uit nareactor  
30 C afgevoerde ureumsyntheseoplossing eerst behandeld in verhit-ontleder D, hier schematisch weergegeven als een gelijkstroom-verhit-ontleder. Ook hier kan evenwel een tegenstroom-verhit-ontleder worden toegepast. Ter bescherming van de materialen tegen corrosie wordt via 38 lucht of zuurstofbevattend inert toegevoerd. Een  
35 deel van het hierin afgedreven gasmengsel wordt via 27 teruggeleid in nareactor C die bij een hogere druk werkt dan reactor-stripper A. De

laatste kan dan worden bedreven bij een druk van 125-200 bar, bijvoorbeeld 140 bar en de nareactor bij een druk van 160-250 bar, bijvoorbeeld 190 bar. Het resterende deel van het afgedreven gasmengsel wordt via 35 en expansieafsluiter 36 afgevoerd naar carbamaatcondensor C. De overblijvende ureumoplossing wordt via 28 en expansieafsluiter 29 in gas-vloeistofscheider  $S_2$  geleid die werkt bij de druk van reactor-stripper A. Het hierin vrijkomende gasmengsel stroomt via 30 naar carbamaatcondensor B, de ureumoplossing die nog een deel van het niet omgezette carbamaat en vrij  $NH_3$  bevat stroomt via 31 naar de stripzone in reactor-stripper A. Hierin wordt vrijwel alle nog in de oplossing aanwezige carbamaat ontleed met behulp van warmte die in de reactiezone vrijkomt, zodat via 5 een ureumoplossing wordt afgevoerd die nog slechts een geringe hoeveelheid carbamaat bevat. Deze kan op bekende wijze worden verwijderd.

De in de reactiezone van reactor-stripper A gevormde ureumsyntheseoplossing wordt met een hoeveelheid niet condenseerbare inerte bestanddelen bevattend gasmengsel via 19 in gas-vloeistofscheider  $S_3$  geleid, van waaruit het afgescheiden gasmengsel via 32 naar carbamaatcondensor B wordt gevoerd waarin de  $NH_3$  en  $CO_2$  uit dit gasmengsel worden gecondenseerd, terwijl de ureumsyntheseoplossing via 33, pomp M, waarin zij op de in nareactor C gewenste druk wordt gebracht, en 34 naar nareactor C wordt gevoerd. De inerthoudende gassen uit carbamaatcondensor B en nareactor C worden via 37 en 21 en expansieafsluiter 22 afgevoerd naar wasinrichting E waarin de in de inerte gassen aanwezige  $NH_3$  en  $CO_2$  worden teruggewonnen door wassen met door 23 aangevoerde verdunde carbamaatoplossing. In de uitvoeringsvorm volgens Figuur 3 reageert de ureumoplossing uit de reactiezone van reactor-stripper A in nareactor C verder bij een hogere druk dan in de reactiezone waardoor een hogere conversiegraad wordt bereikt en een geringere hoeveelheid carbamaat hoeft te worden ontleed. Het is evenwel ook mogelijk de nareactie te laten verlopen bij de in de reactiezone toegepaste druk. Tegenover het nadeel van een grotere hoeveelheid te ontleden carbamaat staat dan het voordeel dat de scheiders  $S_2$  en  $S_3$  en pomp M met bijbehorende leidingen, afsluiters en meet- en regelinstrumenten kunnen worden weggelaten.

Voorbeeld

Voor de bereiding van ureum met behulp van de werkwijze volgens figuur 2 worden via  $\text{NH}_3$ -pomp K en  $\text{NH}_3$ -verhitter G per ton te produceren ureum 567 kg  $\text{NH}_3$  van  $120^\circ\text{C}$  aan de reactiezone in reactor-stripper A en via  $\text{CO}_2$ -compressor F 733 kg  $\text{CO}_2$  en 29 kg inerte gassen, voornamelijk lucht, aan de stripzone in reactor-stripper A toegevoerd. De druk in beide zones is 240 bar. Aan de reactiezone worden voorts via ejecteur H een gasmengsel bestaande uit 212 kg  $\text{NH}_3$ , 651 kg  $\text{CO}_2$ , 13 kg  $\text{H}_2\text{O}$  en 23 kg inert en via carbamaatpomp L 1584 kg carbamaatoplossing bestaande uit 818 kg  $\text{NH}_3$ , 562 kg  $\text{CO}_2$  en 204 kg  $\text{H}_2\text{O}$  toegevoerd. De inhoud van de reactiezone, en hiermee de verblijftijd, is zodanig gekozen, dat uit de toegevoerde stromen bij de gekozen druk van 240 bar en de hiermee samenhangende temperatuur van circa  $200^\circ\text{C}$  een gas-vloeistofmengsel wordt gevormd waarvan de vloeistoffase is samengesteld uit 800 kg ureum, 1009 kg  $\text{NH}_3$ , 524 kg  $\text{CO}_2$  en 449 kg  $\text{H}_2\text{O}$  en de gasfase bestaat uit 135 kg  $\text{NH}_3$ , 102 kg  $\text{CO}_2$ , 8 kg  $\text{H}_2\text{O}$  en 23 kg inerte bestanddelen.

Uit dit gas-vloeistofmengsel wordt in nareactor C een uit 1000 kg ureum, 913 kg  $\text{NH}_3$ , 393 kg  $\text{CO}_2$  en 510 kg  $\text{H}_2\text{O}$  bestaande ureum-syntheseoplossing gevormd, waarvan ongeveer 32,5 gew.-% in de stripzone van reactor-stripper A wordt geleid, terwijl het resterende deel na verlaging van de druk tot 140 bar aan gas-vloeistofscheider  $S_1$  wordt toegevoerd. In de stripzone wordt het grootste deel van het in de toegevoerde oplossing aanwezige carbamaat ontleed en de vrijkomende  $\text{NH}_3$  en  $\text{CO}_2$  worden met de toegevoerde gasvormige  $\text{CO}_2$  afgedreven, zodat via 4 1124 kg gasmengsel bestaande uit 265 kg  $\text{NH}_3$ , 814 kg  $\text{CO}_2$ , 16 kg  $\text{H}_2\text{O}$  en 29 kg inert wordt afgevoerd. Hiervan wordt ongeveer 80 gew.-% naar de reactiezone geleid, het resterende deel gaat na expansie tot 140 bar naar carbamaatcondensor B. Uit de stripzone wordt een ureumoplossing afgevoerd die naast 325 kg ureum en 150 kg  $\text{H}_2\text{O}$  nog slechts 32 kg  $\text{NH}_3$  en 47 kg  $\text{CO}_2$  bevat.

In gas-vloeistofscheider  $S_1$  worden 184 kg bij de drukverlaging van 240 bar tot 140 bar vrijgekomen gasmengsel gescheiden van 1716 kg oplossing die uit 675 kg ureum, 494 kg  $\text{NH}_3$ , 213 kg  $\text{CO}_2$ , rest  $\text{H}_2\text{O}$  bestaat. Uit deze oplossing wordt door verhitting tot  $210^\circ\text{C}$  in gelijkstroom-verhitter-ontleider D verder carbamaat ontleed, waarbij

8104040



CONCLUSIES

1. Werkwijze voor de bereiding van ureum waarbij men bij hoge druk en temperatuur uit kooldioxide en een overmaat ammoniak een carbamaat en vrije ammoniak bevattende ureumsyntheseoplossing vormt, althans een deel van de ureumvorming laat plaatsvinden in een reactiezone die warmte uitwisselt met een stripzone waarin althans een deel van de ureumsyntheseoplossing aan een stripbehandeling wordt onderworpen, en de gestrippte ureumsyntheseoplossing verwerkt tot een ureumoplossing of vast ureum, met het kenmerk, dat men in de reactiezone de ureumvorming voortzet tot tenminste 50% van de bij de gekozen reactieomstandigheden bereikbare evenwichtshoeveelheid ureum is gevormd.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men de ureumvorming in de reactiezone voortzet tot tenminste 70% van de bereikbare evenwichtshoeveelheid ureum is gevormd.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat men in de reactiezone voor intensieve doormenging van de inhoud zorgt.
4. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat men de stripbehandeling uitvoert in de pijpen van een verticale pijpenwarmte-wisselaar waarvan de mantelruimte als reactiezone dienst doet en het temperatuurverschil tussen top en bodem van de reactiezone beperkt tot ten hoogste 5°C.
5. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat men het temperatuurverschil tussen top en bodem van de reactiezone beperkt tot ten hoogste 2°C.
6. Werkwijze volgens een der conclusies 1-5, met het kenmerk, dat men in de reactiezone een druk van 125-250 bar en een temperatuur van 170-205°C toepast.
7. Werkwijze volgens een der conclusies 1-6, met het kenmerk, dat men in de reactiezone en de stripzone dezelfde druk toepast.
8. Werkwijze volgens een der conclusies 1-7, met het kenmerk, dat men aan de stripzone een ureumsyntheseoplossing toevoert die is verkregen door in een nareactiezone de ureumvorming in de oplossing uit de reactiezone voort te zetten tot tenminste 90% van de bij de hierin toegepaste reactieomstandigheden bereikbare evenwichtshoeveelheid ureum is gevormd.

8104040

9. Werkwijze volgens conclusie 8, met het kenmerk, dat men in de nareactiezone een hogere druk toepast dan in de reactiezone.
10. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat men in de reactiezone een druk van 125-200 bar en de in de nareactiezone een  
5 druk van 160-250 bar toepast.
11. Werkwijze volgens een der conclusies 8, 9 of 10, met het kenmerk, dat men de ureumoplossing uit de nareactiezone verhit tot een temperatuur van 180-210°C, het hierbij vrijkomende gasmengsel afscheidt en de overblijvende carbamaat en vrije ammoniak bevattende waterige ureumoplossing aan de stripbehandeling onderwerpt.  
10
12. Werkwijze volgens een der conclusies 1-11, met het kenmerk, dat men in de uit de stripzone afgevoerde oplossing nog aanwezig carbamaat ontleedt door een tweede stripbehandeling in een tweede stripzone.
- 15 13. Werkwijze volgens conclusie 8, 9 of 10, met het kenmerk, dat men de ureumoplossing uit de nareactiezone splitst in twee stromen, een hiervan behandelt in de met de reactiezone warmteuitwisselende stripzone en de andere behandelt in een tweede stripzone.
14. Werkwijze volgens conclusie 12 of 13, met het kenmerk, dat men in  
20 de tweede stripzone een lagere druk toepast dan in de met de reactiezone warmteuitwisselende stripzone.
15. Werkwijze voor de bereiding van ureum zoals beschreven en toegelicht aan de hand van de tekening.
16. Werkwijze voor de bereiding van ureum zoals beschreven en toegelicht aan de hand van het voorbeeld.  
25
17. Ureum en ureumoplossingen bereid onder toepassing van de werkwijze volgens een of meer der voorgaande conclusies.

WR/JL

8104040



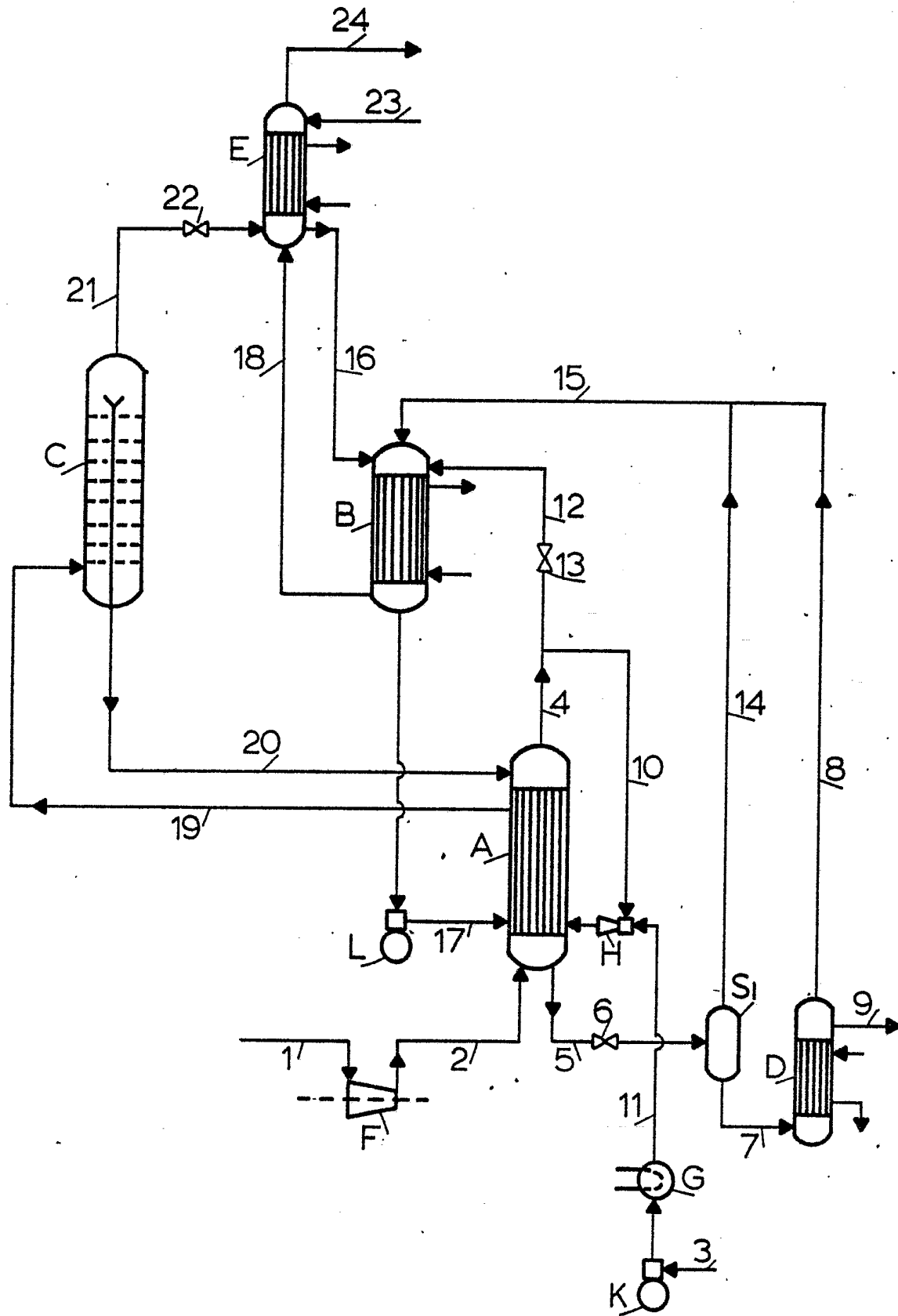


FIG. 1

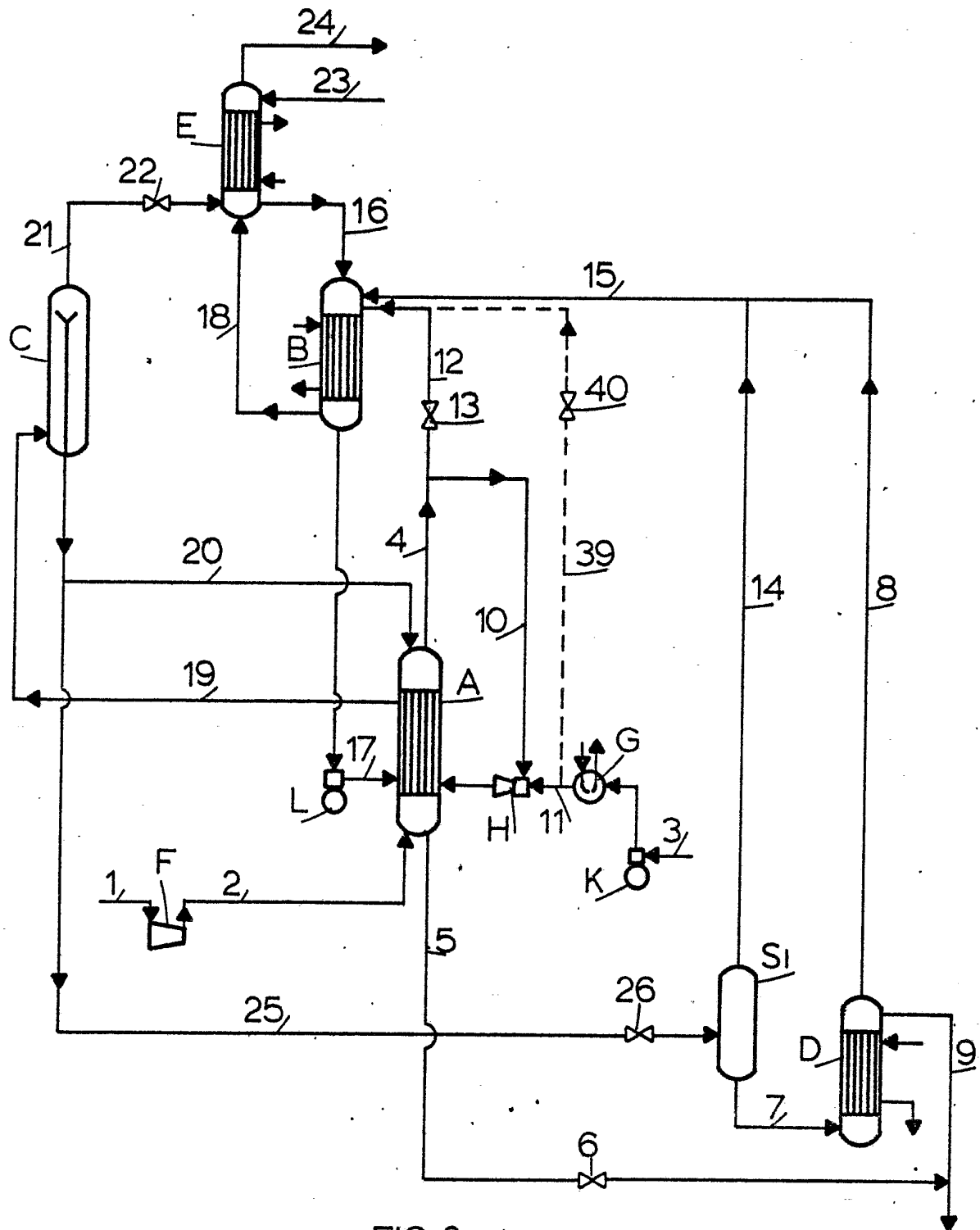


FIG. 2

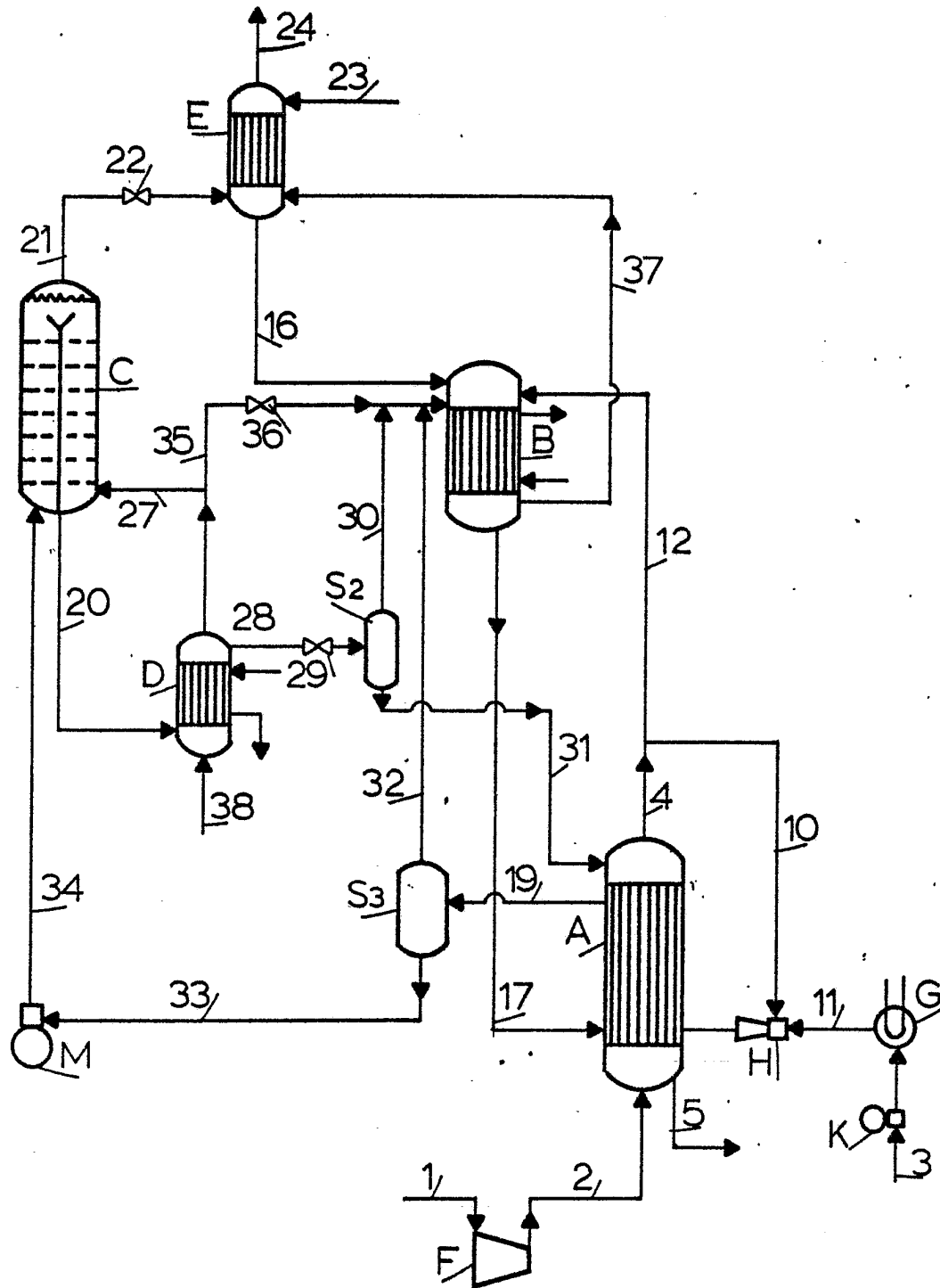


FIG. 3