

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11) 266207

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 01 C 1/04

(21) PV 3133-84
(22) Přihlášeno 27 04 84

(40) Zveřejněno 14 05 87
(45) Vydáno 17.10.90
(89) 784154, 29 06 79, SU

(75)
Autor vynálezu

RUMJANCEV IVAN IVANOVICH,
GDALIN SEMEN ILJIČ,
KROTOV LEONID IVANOVICH,
NOVICKIJ EDUARD GRIGORJEVIČ,
ČERNJAKOV JOSIF EFIMOVICH, MOSKVA, (SU)

(54)

Způsob výroby amoniaku z dusíku a vodíku

(57) Způsob výroby amoniaku z dusíku a vodíku zahrnuje katalytické kontakto-
vání čpavku a vodíku, separaci čpavku z
cirkulačního plynu odběrem 2 až 10 % ply-
nu z cirkulačního plynu, vyloučení vodí-
ku z odebraného plynu pomocí membrán a
jeho vrácení jako recyklu. Jako membrány
se používá polyfenylenoxidu nebo polyvi-
nyltrimetylsilanu nebo poly-4-metylpén-
tenu-1.

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

Заявлено: 30.08.78

Заявка № 2661054/23-26

МКИ² С 01 С 1/04

Авторы: И.Н.Румянцев, С.И.Гдалин, Л.И.Кротов, Э.Г.Новицкий, И.Е.Черняков

Заявитель: авторы

Название изобретения: СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АММИАКА

Изобретение относится к производству аммиака прямым синтезом из азота и водорода и касается вопроса выделения инертных газов из циркуляционного газа.

Известен способ получения аммиака путем контактирования азота и водорода в присутствии катализатора, выделения аммиака из продуктов реакции и возврата непрореагировавших газов на синтез аммиака в смеси со свежей азотоводородной смесью. Так как в схеме с рециклом газов происходит накопление инертных примесей, часть циркуляционного газа выводят из системы и подвергают разделению.

Известные в настоящее время методы разделения отбираемого газа позволяют выводить из цикла около 1% циркуляционного газа. Такой отбор позволяет поддерживать концентрацию инертных примесей в циркуляционном газе на уровне 16-18%.

Способ характеризуется высоким содержанием инертных примесей в циркуляционном газе, что приводит к увеличению удельной металлоемкости и снижению производительности процесса на 10-20% (1).

Наиболее близким к описываемому изобретению является способ получения аммиака путем каталитического контактирования азота и водорода, сепарации аммиака из циркуляционного газа, частичного отбора циркуляционного газа выделения из отобранного газа водорода с помощью мембран из палладия или его сплавов и возвращения водорода в рецикл (2).

Однако известные мембраны недостаточно эффективны в процессе разделения циркуляционного газа, недолговечны.

Целью изобретения является увеличение производительности синтеза аммиака и снижение инертных примесей в циркуляционном газе.

Поставленная цель достигается способом получения аммиака путем каталитического контактирования азота и водорода, сепарации аммиака из циркуляционного газа, частичного отбора циркуляционного газа, выделения из отобранного газа водорода с помощью мембран и возвращения его в рецикл, в котором, согласно изобретению, отбирают 2-10% от общего количества циркуляционного газа, а разделение отобранного газа проводят мембранами из полифениленоксида или поливинилтриметилсилана или поли-4-метилпентена.

Технология предложенного способа заключается в том, что после первичной сепарации из циркуляционного газа отбирают 2-20% от его общего количества. Увеличение отбора циркуляционного газа вдвое (то есть нижняя граница указанного предела - 2%) по сравнению с известными способами обеспечивает снижение концентрации инертных газов в циркуляционном газе в 1,5 раза, и отбор 20% обеспечивает ведение процесса синтеза аммиака в условиях, когда инертные примеси не накапливаются и остаются на уровне их содержания в свежей азотоводородной смеси, то есть 0,5-1,5%. Отобранный газ объединяют с "танковыми газами" и полученную смесь состава (здесь и далее объемные проценты) H_2 - 50-60%, N_2 - 15-20%, NH_3 - 8-15%, CH_4 - 3-15%, Ar - 3-8% направляют в газоразделительную установку, в аппараты с полимерными мембранами.

При разделении циркуляционных газов с помощью полимерных мембран оказалось, что водород и аммиак концентрируются вместе в одном потоке.

Газоразделение ведут при температуре от 5°C (при отборе газа после вторичной конденсации аммиака) до 40°C ((при отборе газа после первичной конденсации) и давлении от 10 до 60 атм. Нижний предел давления определяется производительностью мембран, а верхний - их механическими свойствами). В результате разделения образуются два потока: а) обогащенный водородом и аммиаком (обогащенный поток или водородный концентрат) и б) обедненный водородом, но обогащенный аргонном и метаном (обедненный поток или аргонметановый концентрат). В зависимости от соотношения величин этих потоков и материала разделительной мембраны их состав при указанном составе циркуляционного газа может быть в следующих пределах. Водородный концентрат: H_2 - 67-90%, N_2 - 2-10%, NH_3 - 6-20%, CH_4 - 0,3-3%, Ar - 0,2-3%, аргонметановый концентрат: H_2 - 25-50%, N_2 - 25-40%, NH_3 - 2-10%, CH_4 - 4-30%, Ar - 1,5-15%. Приведенные здесь экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что NH_3 концентрируется с H_2 , а не с аргонном, как этого можно было бы ожидать из значений коэффициентов проницаемости мембраны.

Возможен также отбор циркуляционного газа после вторичной конденсации аммиака.

Такое осуществление способа позволяет исключить дополнительное вымораживание аммиака из газов, а также из водородного концентрата после мембранного газоразделителя, ввиду малой его концентрации.

Отбор и разделение согласно предлагаемому способу 2-10% циркуляционного газа позволяет снизить уровень инертных примесей с 16-18% до 3-10%, что обеспечивает увеличение производительности процесса на 5-20%.

Применительно к действующим производствам, где отбираемый циркуляционный газ сжигают, предлагаемый способ обеспечивает возврат в процесс до 50% сжигаемого водорода.

Приводимые ниже примеры осуществления способа относятся к производству аммиака производительностью 125 т/час.

Пример 1.

Газовая смесь из колонны 1 синтеза (схема 1) проходит холодильник и сепаратор 2, где происходит первичная сепарация аммиака. После первичной се-

парации газ поступает на вторичную сепарацию 3, где происходит окончательное выделение аммиака, к циркуляционному газу добавляют свежую азотоводородную смесь и полученный газ поступает в колонну 1 синтеза. Аммиачный конденсат после сепарации поступает в газоотделитель 4, где из жидкого аммиака выделяются растворенные в нем аргон, метан, азот, водород, а также газообразный аммиак — так называемые "танковые газы". Отбор циркуляционного газа производят после первичной сепарации аммиака (точка "а"). Отбираемый газ (37 тыс. $\text{м}^3/\text{час}$, или 2,5% общего потока) дросселируют до давления 40 атм, смешивают с "танковыми газами" (3 тыс. $\text{м}^3/\text{час}$). Полученную смесь (40 тыс. $\text{м}^3/\text{час}$) состава: H_2 — 57,6%, N_2 — 19,1%, NH_3 — 11,7%, CH_4 — 8,8%, Ar — 2,8% под давлением 40 атм. подают в мембранный газоразделитель 5 с рабочей поверхностью мембран 250 см^2 , материал — поливинилтриметилсилан. Газоразделение ведут при температуре 30°C и перепаде давлений 33,8 атм. (исходный — 40 атм., обогащенный водородом 1,2 атм.). В результате разделения из газоразделителя 5 выходят два потока по 20 тыс. $\text{м}^3/\text{час}$ каждый. Первый поток, обогащенный аргонем (аргонометановый концентрат), состава: H_2 — 40,6%, N_2 — 33,9%, NH_3 — 5,1%, CH_4 — 15,6%, Ar — 4,8% при давлении 39–39,8 атм. Второй поток, обогащенный водородом (водородный концентрат), состава: H_2 — 74,6%, N_2 — 4,3%, NH_3 — 18,3%, CH_4 — 2,0%, Ar — 0,8% при давлении 1,2 атм. (составы потоков указаны с точностью 10%). Затем после кампримирования до 25 атм. и отделения аммиака (низкотемпературная конденсация и/или водная отмывка), водородный концентрат состава: H_2 — 91,3%, N_2 — 5,2%, CH_4 — 2,4%, Ar — 1,1% в количестве 16340 $\text{м}^3/\text{час}$ направляют либо через компрессор 6 в свежую азотоводородную смесь и затем в компрессор 7, либо на вторую ступень в мембранный газоразделитель 5.

Аргонометановый концентрат в количестве 20 тыс. $\text{м}^3/\text{час}$ состава: H_2 — 40,6%, N_2 — 33,9%, NH_3 — 5,1%, CH_4 — 15,6%, Ar — 4,8% направляют либо а) в блок, где получают товарный аргон, аммиачную воду, возвращаемую в процесс азотоводородную смесь, метан. При этом благодаря исходному низкому содержанию аммиака в блоке исключается стадия его низкотемпературного выделения; б) на третью ступень разделения в мембранном газоразделителе 5.

Свободный газовый баланс при отборе 2,5% циркуляционного газа после первичной сепарации аммиака приведен в таблице 1.

Таким образом, извлечение инертных примесей из циркуляционного газа согласно примеру 1: а) снижает их суммарное содержание до 10%; б) увеличивает значение эффективного давления в колонне 1 синтеза с 201 до 237 атм., и, следовательно, в) увеличивает на 14% равновесно содержание аммиака на выходе из колонны 1 синтеза, то есть увеличивает производительность производства. Кроме того, изменение состава подаваемого в блок газа (увеличенное содержание аргона, метана, азота; уменьшенное содержание аммиака, водорода) позволяет а) исключить узел конденсации аммиака, поскольку можно ограничиться водной отмывкой; б) снизить расход энергии на холод, поскольку в газе увеличена доля высококипящих компонентов.

Пример 2.

Водородный концентрат по примеру 1 в количестве 16340 $\text{м}^3/\text{час}$ (состав H_2 — 91,3%, N_2 — 5,2%, CH_4 — 2,4%, Ar — 1,1%) кампримируют до 25 атм. компрессором 6 и направляют на вторую ступень разделения в газоразделитель 5 с рабочей поверхностью мембраны 800 м^2 (мембрана — полое волокно из поли-4-метилпентена-1). Газоразделение ведут при 60°C, при перепаде давления 23 атм.

Обогащенный поток (давление 2 атм.), технический (97–99%) водород, в количестве 8000 $\text{м}^3/\text{час}$ отправляют потребителям.

Обедненный поток (8340 $\text{нм}^3/\text{час}$, содержание H_2 - 74%) либо возвращают на первую ступень разделения, либо направляют в компрессор 6 к свежей азотоводородной смеси, либо используют для других технологических нужд (сероочистка).

Пример 3.

В схеме по примеру 1 отбор циркуляционного газа производят после вторичной конденсации аммиака (точка "б"). Отбираемый газ в количестве 133 тыс. $\text{нм}^3/\text{час}$ (10% от общего потока) дросселируют до 40 атм., смешивают с "танковыми газами" (3 тыс. $\text{нм}^3/\text{час}$). Полученную смесь 136 тыс. $\text{нм}^3/\text{час}$ состава H_2 - 69,0%, N_2 - 22,8%, NH_3 - 4,6%, CH_4 - 2,6%, Ar - 0,9% с давлением 40 атм. подают в мембранный газоразделитель 5 с рабочей поверхностью мембраны 1000 м^2 , материал мембраны - полифениленоксид. Газоразделение ведут при температуре 0-5°C и перепаде давления 38 атм. Из газоразделителя 5 выходят два потока по 68,0 тыс. $\text{нм}^3/\text{час}$ каждый. Поток, обогащенный аргоном, состава: H_2 - 48,0%, N_2 - 42,8%, NH_3 - 2,6%, CH_4 - 5,1%, Ar - 1,5% при давлении 39,0-39,8 атм. Второй поток, обогащенный водородом, состава: H_2 - 90%, N_2 - 2,8%, NH_3 - 6,6%, CH_4 - 0,3%, Ar - 0,3% при давлении 2 атм. Водородный концентрат после предварительного компремирования до 25 атм. подают через компрессор 6 в свежую азотоводородную смесь и затем в компрессор 7.

Обогащенный аргоном поток направляют в следующий газоразделитель 5 (поверхность мембраны 500 м^2 , материал - полифениленоксид, режим работы аналогичен первому). Полученный здесь (34 тыс. $\text{нм}^3/\text{час}$) обогащенный аргоном, метаном и азотом поток (Ar 3%, CH_4 10%, H_2 30%, N_2 55%, остальное NH_3) направляют в блок, а водородный концентрат ($\Sigma \text{H}_2 + \text{N}_2$ 95%) возвращают в синтез.

Свободный газовый баланс при отборе 10% циркуляционного газа после вторичной конденсации аммиака приведен в таблице 2.

Осуществление способа по примеру 3: а) обеспечивает снижение суммы инертных газов до 2,6% (после первичной сепарации аммиака); б) увеличивает эффективное давление в колонне 1 синтеза до 266 атм.; в) увеличивает равновесное содержание аммиака на выходе из колонны 1 синтеза на 24%, то есть увеличивает производительность производства.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ получения аммиака путем каталитического контактирования азота и водорода, сепарации аммиака из циркуляционного газа, частичного отбора циркуляционного газа, выделения из отобранного газа водорода с помощью мембран и возвращения его в рецикл, отличающийся тем, что, с целью увеличения производительности процесса синтеза и снижения инертных примесей в циркуляционном газе, отбирают 2-10% от общего количества циркуляционного газа, а разделение отобранного газа проводят мембранами из полифениленоксида или поливинилтриметилсилана или поли-4-метилпентена-1.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе:

1. В.И.Атрошенко и др. "Курс связанного азота", М., изд. "Химия", 1966 г., с. 227.
2. Авторское свидетельство СССР № 229460, С 01 В 1/27, опубл. 23.10.68 г. (прототип).

РЕФЕРАТ

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АММИАКА

Способ получения аммиака, включает каталитическое контактирование азота и водорода, сепарацию аммиака из циркуляционного газа с отбором из него 2-

10% газа, выделение из отобранного газа водорода с помощью мембран с возвращением его в рецикл. В качестве мембран используют полифениленоксид или поливинилтриметилсилан или поли-4-метилпентен-1. .
Признано изобретением по результатам экспертизы, осуществленной Государственным Комитетом СССР по делам изобретений и открытий.

Таблица 1

Компоненты	Состав % объемные				
	Отбирае- мая смесь ^x	Водородный концентрат	Аргономе- тановый концентрат	Циркуляци- онный газ ^{xx}	Циркуляцион- ный газ дей- ствующих про- изводств ^{xxx}
H ₂	57,6	74,6	40,6	59,0	53,5
N ₂	19,1	4,3	33,9	19,6	17,8
NH ₃	11,7	18,3	5,1	11,4	11,4
CH ₄	8,8	2,0	15,6	7,3	12,9
Ar	2,2	0,8	4,8	2,7	4,4
сумма инерт- тов %	11,6	2,8	20,4	10,0	17,3
P ^{xxx} эфф.атм.	-	-	-	237	201

^x циркуляционные + "танковые газы".

^{xx} после первичной сепарации.

^{xxx} получено с учетом значений суммы инертных примесей на входе в колонну 1 синтеза; 15,1% для действующих производств, 8% согласно предлагаемому способу.

Таблица 2

Компоненты	Состав, % объемные				
	Отбирае- мая смесь ^x	Водородный концентрат	Аргономета- новый кон- центрат	Циркуляци- онный газ ^{xx}	Циркуляцион- ный газ дейст- вующих произ- водств ^{xxx}
H ₂	69,0	90,0	48,0	69,6	57,7
N ₂	22,8	2,8	42,8	22,9	17,8
NH ₃	4,6	6,6	2,6	4,4	4,4
CH ₄	2,7	0,3	5,1	2,3	13,9
Ar	0,9	0,3	1,5	0,8	4,8
инертных приме- сей, %	3,6	0,6	6,6	3,1	18,1
P ^{xxx} эфф.атм.	-	-	-	266	201

^x циркуляционные + "танковые газы".

^{xx} после вторичной конденсации.

^{xxx} получено с учетом значений Σ инертных примесей на входе в колонну 1 синтеза; 15,1% для действующих производств, 2,5% согласно предлагаемому способу.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby amoniaku z dusíku a vodíku cestou katalytického kontaktování dusíku a vodíku, separace čpavku z cirkulačního plynu, částečného odběru cirkulačního plynu, vyloučení z odebraného plynu vodíku s pomocí membrán a jeho návratu jako recykl, vyznačující se tím, že s cílem zvýšení produktivity procesu syntézy a snížení inertních příměsí v cirkulačním plynu se odebírá 2 až 10 % z celkového množství cirkulačního plynu a rozdělení odebraného plynu se provádí membránami z polyfenylénoxidu nebo polyvinyltrimetylsilanu nebo poly-4-metylpentenu-1.