



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

222660

(11)

(B2)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>

C 07 C 126/02

(22) Přihlášeno 28 08 80

(21) (PV 5887-80)

(32) (31)(33) Právo přednosti od 17 10 79  
(26546 A/79) Itálie

(40) Zveřejněno 30 06 81

(45) Vydáno 15 09 85

(72) Autor vynálezu LAGANA VINCENZO, MILÁN, SAVIANO FRANCESCO, SEGRATE,  
CAVALLANTI VIRGINIO, VAILATE (Itálie)

(73) Majitel patentu SNAMPROGETTI S. p. A., MILÁN (Itálie)

(54) Způsob potlačování výbušnosti plynů odcházejících ze zařízení  
pro výrobu močoviny

Způsob potlačování výbušnosti plynů odcházejících ze zařízení pro výrobu močoviny, při kterém se tyto plyny obsahující 48 až 52 % objemových vodíku, 37 až 42 % objemových dusíku a 9 až 12 % objemových kyslíku smísí s jedním nebo více proudy pocházejícími ze syntézy amoniaku, které obsahují 0,1 až 77 % objemových vodíku, 0,1 až 29 % objemových dusíku, 0,1 až 50 % objemových kysličníku uhelnatého a/nebo kysličníku uhličitého a/nebo argonu a/nebo helia a metan do 100 % objemových, při objemovém poměru plynů pocházejících z výroby amoniaku k plynům odcházejícím z výroby močoviny v rozmezí od 0,25 do 5.

Jako proudy pocházejícího ze syntézy amoniaku se s výhodou používá proudy zemního plynu, proudy přicházejícího z reformování metanu parou, proudy pocházejícího z reformování parou, který je zbaven kysličníku uhličitého a proudy dusíku a vodíku nasyceného amoniakem a popřípadě vodní parou, který se vypouští z jednotky pro výrobu amoniaku. Způsobem podle vynálezu se plynný proud nekondenzovatelných plynů z jednotky pro výrobu močoviny nejen zbaví výbušnosti, ale kromě toho je možno využít vzniklé směsi jako plynného paliva v jednotce.

Vynález se týká způsobu potlačování výbušnosti plynů odcházejících ze zařízení pro výrobu močoviny. Močovina se jak známo vyrábí z výchozího amoniaku a kysličníku uhličitého přímou syntézou v reaktoru pracujícím za vysokého tlaku (od 5 do 45 MPa) a vysoké teploty (od 170 do 220 °C).

Reakční produkt, který se skládá z močoviny, karbaminanu amonného a vody, opouští reaktor spolu s amoniakem, kterého bylo použito na reakci v přebytku, a vede se do rozkladového zařízení. Rozkladové zařízení pracuje v podstatě za stejného tlaku, jako je tlak, při kterém se provádí syntéza. V tomto zařízení se karbaminan obsažený v roztoku močoviny rozkládá na amoniak a kysličník uhličitý.

Amoniak a kysličník uhličitý získaný rozkladem se vede do vysokotlakého kondenzátoru, který pracuje v podstatě za stejného tlaku, jako je tlak, při kterém se provádí syntéza. V kondenzátoru se amoniak a kysličník uhličitý opět kondenzuje za vzniku karbaminanu amonného, který se pak recykluje do reaktoru pro syntézu močoviny.

Roztok močoviny zbavený převážného podílu karbaminanu se vypustí z vysokotlakého rozkladového zařízení a vede se do střednětlakého rozkladového zařízení, kde se rozloží na amoniak a kysličník uhličitý další podíl karbaminanu. Hlavní část rozkladných produktů se kondenzuje v kondenzátoru, který pracuje za přibližně stejného tlaku, jako je tlak panující ve středotlakém rozkladném zařízení. Pod označením střední tlak se zde rozumí tlak v rozmezí od 2,5 do 1 MPa, přednostně tlak 1,8 MPa.

Proud ze střednětlakého kondenzátoru obsahující produkty kondenzace a nezkondenzované produkty (složení proudu je lépe definováno dále) se vede do rektifikační kolony. Z vrchní části této kolony se odebírá čistý amoniak a nezkondenzovatelné produkty a ze spodní části kolony se odvádí proud uhličitanu amonného, který se pak recykluje do vysokotlakého kondenzátoru karbaminanu amonného. Rovněž amoniak získaný při rektifikaci se recykluje do syntézy.

Reakční složky uváděné do reaktoru obsahují určité množství rozpuštěných plynů. Tyto plyny pocházejí jak ze zařízení pro výrobu amoniaku, tak ze zařízení pro výrobu kysličníku uhličitého a v podstatě se jedná o vodík, dusík, kysličník uhelnatý, metan, argon a helium.

Do reaktoru a do rozkladného zařízení, které jsou součástí jednotky pro výrobu močoviny se uvádí určitý objem vzduchu nebo kyslíku, aby se rozkladné zařízení, kondenzátor a reaktor chránily proti korozivnímu účinku karbaminanu amonného.

Všechny nezkondenzovatelné plyny uvedené shora, a to jak ty, které byly původně obsaženy v čerstvém proudu kysličníku uhličitého a amoniaku, tak ty, které byly do systému zavedeny za účelem pasivace výrobní jednotky vůči korozi, se odvádějí ze zařízení pro syntézu močoviny a když se z nich odstraní doprovodný amoniak, kterým jsou nasyceny, tvoří výbušnou směs. To je způsobeno přítomností kyslíku, kterého bylo použito pro pasivaci proti korozi.

Uvedené plyny se obvykle vypouštějí zčásti z vysokotlakého kondenzátoru karbaminanu. Odtud se přednostně vedou do středotlaké rektifikační kolony za účelem oddělení amoniaku a zde se mísí s proudem přicházejícím ze střednětlakého kondenzátoru karbaminanu.

Z vrchní části této regenerační kolony pro amoniak se získává amoniak spolu s uvedenými plyny. Po kondenzaci amoniaku se tyto plyny zbavené amoniaku vypouští ve formě shora uvedené explozivní směsi.

Proud výbušných nezkondenzovatelných plynů by sice samozřejmě bylo možno odvádět i z jiných míst zařízení, nicméně problém by se tím nijak nevyřešil.

Aby se zabránilo výbuchu této směsi, postupovalo se až dosud obvykle tak, že se proud výbušného plynu mísil s takovým množstvím nehořlavých plynů, aby se tak složení výsledné plyné směsi dostalo z oblasti výbušnosti.

Nyní se zjistilo, že výbušnost směsi plynů odcházející z jednotky pro výrobu močoviny se může odstranit bez toho, že by bylo nutno ředit tuto směs nehořlavými plyny, tj. bez toho, že by bylo nutno snižovat jejich hořlavost, a to tak, že se pro její ředění použije proud z jednotky pro syntézu amoniaku, které jsou v závodech pro výrobu močoviny často k dispozici.

Předmětem vynálezu je způsob potlačování výbušnosti plynů odcházejících ze zařízení pro výrobu močoviny, který se vyznačuje tím, že se tyto plyny obsahující 48 až 52 % objemových vodíku, 37 až 42 % objemových dusíku a 9 až 12 % objemových kyslíku smísí s jedním nebo více proudy pocházejícími ze syntézy amoniaku, které obsahují 0,1 až 77 % objemových vodíku, 0,1 až 29 % objemových dusíku, 0,1 až 50 % objemových kysličníku uhelnatého a/nebo kysličníku uhlíčitého a/nebo argonu a/nebo helia a metan do 100 % objemových, při objemovém poměru plynů pocházejících z výroby amoniaku k plynům odcházejícím z výroby močoviny v rozmezí od 0,25 do 5.

Jako proudy pocházejícího ze syntézy amoniaku se podle vynálezu s výhodou používá proud zvoleného ze souboru zahrnujícího

- a) proud zemního plynu, který obsahuje 70 až 100 % objemových metanu, přičemž případný zbytek je tvořen kysličníkem uhlíčitým; tento plyn se v jednotce pro výrobu amoniaku reformuje parou za vzniku syntézního plynu pro výrobu amoniaku,
- b) proud přicházející z reformování metanu parou, který obsahuje 50 až 70 % objemových vodíku, 0,5 až 25 % objemových dusíku, 10 až 15 % objemových kysličníku uhelnatého, 9 až 15 % objemových kysličníku uhlíčitého, 0,01 až 0,3 % objemového argonu a 0,3 až 10 % objemových metanu,
- c) plyný proud pocházející z reformování parou, který je zbaven kysličníku uhlíčitého a který obsahuje 50 až 70 % objemových vodíku, 0,5 až 25 % objemových dusíku, 10 až 15 % objemových kysličníku uhelnatého, 0,01 až 0,3 % objemového argonu a 0,30 až 10 % objemových metanu a
- d) proud dusíku a vodíku nasycený amoniakem a popřípadě vodou vypouštěný z jednotky pro výrobu amoniaku, který obsahuje 63 až 66 % objemových vodíku, 21 až 22 % objemových dusíku, 2,5 až 3 % objemová argonu, 8 až 11 % objemových metanu a 3 až 4 % objemová amoniaku; tento proud se z jednotky pro výrobu amoniaku vypouští proto, aby se zabránilo obohacování proudy recyklovaného do syntézy amoniaku argonem, heliem a metanem.

Skutečně překvapující skutečností je, že když se postupuje podle vynálezu, potlačí se výbušnost směsi nejen proto, že se změní její složení, ale zcela nepředvídatelně též proto, že se zúží oblast její výbušnosti.

Způsobem podle vynálezu se plyný proud nekondenzovatelných plynů z jednotky pro výrobu močoviny nejen zbaví výbušnosti, ale kromě toho je možno využít vzniklé směsi jako plyného paliva v jednotce.

Vynález je ještě lépe objasněn v následujícím příkladu. Příklad má pouze ilustrativní charakter a rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje.

## P ř í k l a d

Pracuje se v zařízení znázorněném na obr. 1, který představuje zjednodušené schéma zařízení pro výrobu močoviny. Za předpokladu, že toto zařízení má průměrný denní výkon 1 500 t močoviny, je objem plynů rozpuštěný v reakčních složkách  $410 \text{ nm}^3/\text{h}$  a jejich složení je toto:

|               |                    |
|---------------|--------------------|
| $\text{H}_2$  | 51,47 % objemových |
| $\text{N}_2$  | 40,73 % objemových |
| $\text{O}_2$  | 7,56 % objemových  |
| $\text{CO}$   | 0,12 % objemových  |
| $\text{CH}_4$ | 0,12 % objemových. |

Do vysokotlakého rozkladného zařízení se dodává  $333 \text{ nm}^3/\text{h}$  pasivačního vzduchu.

Všechny tyto plyny se uvolňují z reakčního roztoku a odvádějí se ze zařízení vrchní částí kolony pro reftifikaci amoniaku. Tato kolona pracuje při asi 1,8 MPa. Plyny z hlavy této kolony se vedou potrubím 12 do kondenzátoru 8, kde se zkondenzuje převážná část amoniaku. Oddělení amoniaku se provede v separátoru 1. Takto oddělený amoniak se odvádí potrubím 9 a používá se ho v jiných jednotkách zařízení. Plyny nasycené amoniakem při teplotě panující v separátoru 1 ( $35^\circ\text{C}$ ) mají toto složení:

|                          |                                  |
|--------------------------|----------------------------------|
| $\text{H}_2$             | $211,0 \text{ nm}^3/\text{h}$    |
| $\text{CH}_4$            | $0,5 \text{ nm}^3/\text{h}$      |
| $\text{CO}$              | $0,5 \text{ nm}^3/\text{h}$      |
| $\text{N}_2 + \text{Ar}$ | $430,0 \text{ nm}^3/\text{h}$    |
| $\text{O}_2$             | $101,0 \text{ nm}^3/\text{h}$    |
| $\text{NH}_3$            | $2\,977,0 \text{ nm}^3/\text{h}$ |

a vedou se potrubím 2 do absorberu 6, kde se amoniak regeneruje absorbcí ve vodě, která se přivádí potrubím 7.

Odstraněním amoniaku z plynu se získá plynná směs, která má toto složení:

|                                            |               |         |
|--------------------------------------------|---------------|---------|
| Hořlavý plyn tvoří 28,54 % objemových, tj. | $\text{H}_2$  | 28,40 % |
|                                            | $\text{CH}_4$ | 0,07 %  |
|                                            | $\text{CO}$   | 0,07 %  |

|              |                          |          |
|--------------|--------------------------|----------|
| Zbytek tvoří | $\text{N}_2 + \text{Ar}$ | 57,87 %  |
|              | $\text{O}_2$             | 13,59 %. |

Jak je zřejmé z grafu na obr. 2, který znázorňuje oblast výbušnosti plynu, složení tohoto plynu je vyjádřeno bodem D, který je uvnitř oblasti výbušnosti. V ternárním diagramu představuje bod A 100 %  $\text{O}_2$ , bod B 100 % inertních plynů a bod C 100 % hořlavých plynů.

Když se naproti tomu pracuje způsobem podle vynálezu, smísí se plyny v potrubí 2 v místě 11 s plyny odváděnými ze syntézy amoniaku (kapacita výroby amoniaku 865 t denně), které se přivádějí potrubím 3. Tyto plyny se přivádějí rychlostí 7 633 nm<sup>3</sup>/h a mají toto složení:

|                 |                            |
|-----------------|----------------------------|
| H <sub>2</sub>  | 54,86 % objemových         |
| CH <sub>4</sub> | 10,92 % objemových         |
| N <sub>2</sub>  | 21,94 % objemových         |
| NH <sub>2</sub> | 12,28 % objemových         |
|                 | <u>100,00 % objemových</u> |

Plynná směs, která se vede potrubím 4 do absorberu 6 má toto složení:

|                     |                                  |
|---------------------|----------------------------------|
| H <sub>2</sub>      | 4 398,0 nm <sup>3</sup> /h       |
| CH <sub>4</sub>     | 833,5 nm <sup>3</sup> /h         |
| CO                  | 0,5 nm <sup>3</sup> /h           |
| N <sub>2</sub> + Ar | 2 105,0 nm <sup>3</sup> /h       |
| O <sub>2</sub>      | 101,0 nm <sup>3</sup> /h         |
| NH <sub>3</sub>     | 3 914,0 nm <sup>3</sup> /h       |
|                     | <u>11 352,0 nm<sup>3</sup>/h</u> |

Po odstranění amoniaku má plyn toto složení:

|                     |                    |
|---------------------|--------------------|
| H <sub>2</sub>      | 59,14 % objemových |
| CH <sub>4</sub>     | 11,21 % objemových |
| N <sub>2</sub> + Ar | 28,30 % objemových |
| O <sub>2</sub>      | 1,35 % objemových  |

Celkové množství hořlavého plynu  
70,35 % objemových

Na obr. 3, který je podobný jako obr. 2 a který znázorňuje oblast výbušnosti této plyné směsi reprezentuje dosažené složení směsi bod D. Je zřejmé, že bod D je výrazně mimo oblast výbušnosti. A, B a C mají stejný význam jako na obr. 2.

#### PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob potlačování výbušnosti plynů odcházejících ze zařízení pro výrobu močoviny, vyznačující se tím, že se tyto plyny obsahující 48 až 52 % objemových vodíku, 37 až 42 % objemových dusíku a 9 až 12 % objemových kyslíku smísí s jedním nebo více proudy pocházejícími z výroby amoniaku, které obsahují 0,1 až 77 % objemových vodíku, 0,1 až 29 % objemových dusíku, 0,1 až 50 % objemových kysličníku uhelnatého a/nebo kysličníku uhličitého a/nebo argonu a/nebo helia a metan do 100 % objemových, při objemovém poměru plynů pocházejících z výroby amoniaku k plynům odcházejícím z výroby močoviny v rozmezí od 0,25 do 5.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako proudy pocházejícího z výroby amoniaku použije proudy zemního plynu, který obsahuje 70 až 100 % objemových metanu, přičemž případný zbytek je tvořen kyslíčkem uhličitým.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako proudy pocházejícího z výroby amoniaku použije proudy přicházejícího z reformování metanu parou, který obsahuje 50 až 70 % objemových vodíku, 0,5 až 25 % objemových dusíku, 10 až 15 % objemových kyslíčnicku uhelnatého, 9 až 15 % objemových kyslíčnicku uhličitého, 0,01 až 0,3 % objemového argonu a 0,3 až 10 % objemových metanu.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako proudy pocházejícího z výroby amoniaku použije plynného proudy pocházejícího z reformování parou, který je zbaven kyslíčnicku uhličitého a který obsahuje 50 až 70 % objemových vodíku, 0,5 až 25 % objemových dusíku, 10 až 15 % objemových uhelnatého, 0,01 až 0,3 % objemových argonu a 0,30 až 10 % objemových metanu.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako proudy pocházejícího z výroby amoniaku použije proudy dusíku a vodíku nasyceného amoniakem a popřípadě vodou, vypouštěného z jednotky pro výrobu amoniaku, který obsahuje 63 až 66 % objemových vodíku, 21 až 22 % objemových dusíku, 2,5 až 3 % objemová argonu, 8 až 11 % objemových metanu a 3 až 4 % objemová amoniaku.

