



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 17.10.1967 (P. 123062)

Pierwszeństwo: 17.10.1966 Wielka Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 31.03.1973

Opis patentowy opublikowano 30.06.1976

MKP F25j 3/08

Int. Cl.²
F25J 3/08

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Petrocarbon Developments Limited, London
(Anglia)

Sposób odzyskiwania wodoru o wysokiej czystości z gazów odpadkowych po syntezie amoniaku

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania wodoru o wysokiej czystości, z gazów odpadkowych po wysokociśnieniowej syntezie amoniaku zawierających jako główny składnik wodór oraz argon i metan.

W procesie syntezy amoniaku z azotu i wodoru, wprowadzane do reaktora substraty zanieczyszczone są gazami obojętnymi, takimi jak argon i metan, które wykazują tendencję do gromadzenia się w reaktorze, przy czym wpływają one niekorzystnie na reakcję. W celu zapobiegania gromadzeniu się tych zanieczyszczeń usuwa się je w sposób ciągły, w postaci strumienia gazu odpadkowego, który poza argonem i metanem zawiera wysoki procent wodoru i azotu.

Znany jest, z holenderskiego opisu patentowego 6516421, sposób odzyskiwania wodoru o wysokiej czystości, z gazów odpadkowych po wysokociśnieniowej syntezie amoniaku, zawierających jako główny składnik wodór oraz azot, argon i metan, wolnych od wilgoci i śladów amoniaku, w którym gaz odpadkowy poddaje się wieloetapowemu procesowi chłodzenia w warunkach podwyższonego ciśnienia, w celu wykroplenia z niego składników innych niż wodór, z zastosowaniem zawracanego strumienia gazu i odparowywanych kondensatów, w pośredniej wymianie ciepła, jako strumieni chłodzących na poszczególnych etapach chłodzenia.

2

W końcowym etapie chłodzenia wzbogacony strumień gazu odpadkowego chłodzony jest trzema strumieniami chłodzącymi, w przeciwną stronę, w pośredniej wymianie ciepła. Wzbogacony strumień gazu odpadkowego płynie do góry w bezpośrednim kontakcie z wykraplającym się z niego kondensatem, który jako odciek spływa w dół.

Wykroplony odciek w fazie ciekłej oddziela się, natomiast otrzymany w tym etapie chłodzenia wodór, stanowi pierwszy strumień chłodzący dla tego etapu. Wodór ten kieruje się w wymienniku ciepła z góry ku dołowi, podczas, gdy jak podano powyżej wzbogacony strumień gazu odpadkowego przepływa przez wymiennik od dołu do góry.

Następnie, przynajmniej część pierwszego strumienia chłodzącego, rozpręża się z wykonaniem pracy, w celu obniżania jego temperatury i zawraca na górę wymiennika ciepła, przez który przepływa od góry do dołu. Trzecim strumieniem chłodzącym w tym etapie chłodzenia jest strumień powstały przez rozprężenie przynajmniej części oddzielnego, wykroplonego w tym etapie kondensatu. Strumień ten przepływa przez wymiennik również w kierunku od góry do dołu.

W znanym sposobie ostateczne oczyszczenie wodoru następują w przeciwną stronę, w pośredniej wymianie ciepła omówionej powyżej. Oczyszczany gaz przepływa przez wymiennik w kierunku ku górze, podczas, gdy wykroplone z niego zanieczyszczenia spływają jako odciek ku dołowi.

Również trzy strumienie chłodzące skierowane są od góry ku dołowi.

Służą one do obniżenia temperatury oczyszczanego gazu, do temperatury koniecznej do wykroplenia zanieczyszczeń i do utrzymania prawidłowego rozkładu temperatury wzdłuż całego wymiennika. Szczególne znaczenie ma to, że strumień utworzony z fazy ciekłej przepływa przez wymiennik ciepła z góry do dołu, ponieważ temperatura tego strumienia wzrasta i postępuje jego odparowanie.

Prowadzenie procesu w ten sposób zapewnia, że zawartość metanu i argonu w oczyszczanym gazie zostaje zredukowana do minimum, a jednocześnie nie następuje wymrożenie żadnego ze składników. Jednakże, aby uzyskać wodór o wysokiej czystości, powyżej 90%, na przykład 98%, końcowy etap chłodzenia należy prowadzić w temperaturze dostatecznie niskiej, aby wykroplić odpowiednią ilość azotu. W celu obniżenia temperatury odparowującego kondensatu płynącego w dół, w końcowym wymienniku ciepła wprowadza się do niego porcję oczyszczonego wodoru, po uprzednim rozprężeniu go do tego samego ciśnienia co rozprężony kondensat.

Powoduje to obniżenie wydajności produktu wodorowego.

Przedmiotem wynalazku jest także prowadzenie procesu, w którym straty wydajności produktu wodorowego obniżone są do minimum przy jednoczesnym zachowaniu jego wysokiej czystości.

Według wynalazku końcowy etap chłodzenia można prowadzić w wyższej temperaturze od tej, która jest wymagana do otrzymania wodoru o odpowiednim stopniu czystości w końcowym etapie chłodzenia, w takiej jednakże, w której następuje całkowite wykroplenie argonu i metanu, a wymagana czystość wodoru uzyskuje się przez usuwanie azotu w dodatkowym wymienniku ciepła pracującym bez odcieku i bez strumienia chłodzącego odparowującego kondensatu.

W tym dodatkowym wymienniku ciepła strumień wodoru, z końcowego wymiennika ciepła, pracującego z odciekiem, przepływa z góry do dołu. Po przejściu przez ten wymiennik oddziela się ostatecznie oczyszczony wodór od wykroplonego azotu i zwraca do tego samego wymiennika ciepła, przez który przepływa od dołu do góry jako pierwszy strumień chłodzący, po czym kieruje się go do końcowego wymiennika ciepła pracującego z odciekiem, przez który, również jako pierwszy strumień chłodzący, przepływa od góry do dołu.

Następnie rozpręża się go, z wykonaniem pracy, w celu obniżenia jego temperatury i kieruje jako drugi strumień chłodzący do dodatkowego wymiennika ciepła, przez który w pośredniej wymianie ciepła przepływa z dołu do góry, po czym kierowany jest do końcowego wymiennika ciepła, przez który przepływa z góry do dołu w pośredniej, przeciwnieprądowej wymianie ciepła, z oczyszczanym strumieniem gazu.

W zależności od ilości potrzebnego czynnika chłodzącego, tylko część ostatecznie oczyszczonego wodoru może być skierowana poprzez końcowy wymiennik ciepła pracujący z odciekiem i rozprę-

żona z wykonaniem pracy, w celu obniżenia jego temperatury, a pozostały wodór może być bocznikowany i po rozprężeniu bez wykonania pracy, połączony z już rozprężonym wodorem i wraz z nim skierowany do wymienników ciepła.

Ewentualnie, bocznikowany wodór może być zawrócony jako oddzielny strumień przez wymienniki i odebrany pod wyższym ciśnieniem niż wodór rozprężony.

Zaletą sposobu według wynalazku jest to, że mniej oczyszczonego wodoru wtryskuje się do strumienia kondensatu przed skierowaniem go do końcowego wymiennika ciepła pracującego z odciekiem, dzięki czemu zwiększa się wydajność wodoru o kilka procent, przy czym uzyskuje się wodór o równie wysokiej czystości jak w znanym sposobie.

Na rysunku przedstawiono schemat objaśniający sposób według wynalazku.

Niżej podany przykład ilustruje przedmiot wynalazku w odniesieniu do rysunku.

Przykład. Gazy wylotowe pochodzące z reaktora syntezy amoniaku i zawierające 69,0% molowych wodoru, 23,0% molowych azotu, 2,7% molowych argonu, 5,3% molowych metanu pod ciśnieniem 135 kG/cm² i o temperaturze 10°C rozpręża się do ciśnienia 70 kG/cm², a następnie uwalnia od wody i amoniaku podając przez adsorber typu sita molekularnego, przy czym stosuje się na zmianę dwa adsorbery, z których jeden pracuje, gdy drugi podlega regeneracji.

Gazy wylotowe, z których usunięto ślady amoniaku i wodę rozpręża się przez zawór rozprężający do ciśnienia 40 kG/cm², po czym wprowadza przewodem 11 do wymiennika ciepła 12. W wymienniku 12 gaz odpadkowy zostaje chłodzony do temperatury 85°K, tak, że większa część argonu i metanu oraz część azotu, wykrapla się.

Mieszaninę gazu i kondensatu przewodem 13 wprowadza się do separatora 14, w którym oddziela się frakcję ciekłą. Pozostałą mieszaninę gazów przewodem 15 wprowadza się do wymiennika 16 ciepła, przez który przechodzi do góry i w którym zostaje chłodzona do temperatury 70°K, przy czym pozostałe ilości argonu i metanu oraz większa część azotu skrapla się i w postaci odcieku spływa w dół w kontakcie z płynącym do góry gazem. Kondensat zbiera się w separatorze 17, znajdującym się poniżej wymiennika 16, a oczyszczony wodór przewodem 18 wprowadza się do dodatkowego wymiennika 19 ciepła, w którym chłodzi się go do temperatury 66°K w celu dodatkowego wykroplenia azotu.

Mieszaninę cieczy i gazu, opuszczającą wymiennik 19, przewodem 20 wprowadza się do separatora 21. Oczyszczony gazowy wodór odbiera się z separatora 21 przewodem 22 i wprowadza do wymiennika 19, z którego przewodem 23 wprowadza się do wymiennika 16.

Oczyszczony wodór opuszcza wymiennik 16 w temperaturze 81°K i przewodem 24 wprowadza do rozprężającej turbiny 25, w której wykonując pracę rozpręża się do ciśnienia 14,5 kG/cm² i chłodzi do temperatury 64°K. Oczyszczony i schłodzo-

ny wodór odbiera się z turbiny i podaje kolejno przez wymiennik 19, przewód 27, wymiennik 16, przewód 28, wymiennik 12, w wyniku czego ogrzewa się do temperatury otoczenia i przewodem 29 podaje do dalszego wykorzystania lub magazynuje. W zależności od wymaganej temperatury ochłodzenia, mniejsza część strumienia oczyszczonego wodoru może być bocznikowana i ominąć turbinę i przewodem 23 przez przewód 30 zawór rozprężający 31 łączy się z głównym strumieniem gazu w przewodzie 26.

Kondensat z separatora 14 rozpręża się przez zawór 32 do ciśnienia około 2 kG/cm² i przez przewód 33 wprowadza do wymiennika 12 ciepła i odparowuje się go w pośredniej wymianie ciepła z doprowadzaną mieszaniną gazów, tworząc gaz końcowy o wysokim ciśnieniu.

Kondensaty bogate w azot, pochodzące z separatorów 21 i 17 rozpręża się za pomocą zaworów 34 i 35 do ciśnienia 1,3 kG/cm² i przewodami 36 i 37 wprowadza się do przewodu 38, w którym zostają połączone. Część wodoru odebrana z przewodu 28 i rozprężona za pomocą zaworu 39 przechodzi przewodem 40 i łączy się ze strumieniem kondensatu w przewodzie 38, po czym strumień ten odparowuje się, przechodząc w dół wymiennika 16. Dodatek małej ilości wodoru zmniejsza zakres temperatur, w którym następuje odparowanie kondensatu przy przejściu przez wymiennik ciepła 16. Odparowany kondensat przechodzi przewodem 41 do wymiennika 12, w którym zostaje ogrzany do temperatury otoczenia. Część kondensatu z separatora 17 może być skierowana bezpośrednio do przewodu 41. Gaz końcowy, po wyrównaniu jego ciśnienia, łączy się ewentualnie z gazem końcowym wymienionym powyżej.

Sposobem tym otrzymuje się produkt zawierający 98% objętościowych wodoru.

Zastrzeżenia patentowe

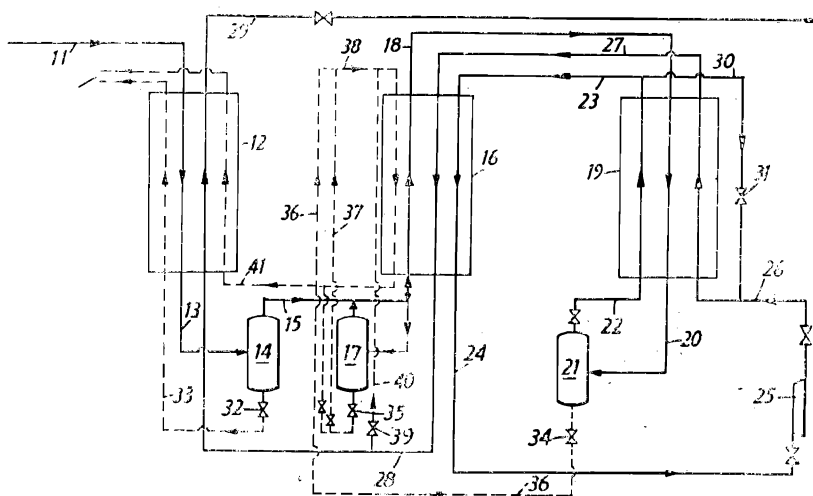
1. Sposób odzyskiwania wodoru o wysokiej czystości z gazów odpadkowych pochodzących z syntezy amoniaku, pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego, zawierających jako główny składnik wodór oraz azot, argon i metan, wolnych od wilgoci i śladów amoniaku, polegający na tym, że strumień gazów odpadkowych poddaje się wieloetapowemu procesowi chłodzenia, w warunkach podwyższonego ciśnienia, w celu wykroplenia z niego składników innych niż wodór, zaś zawracany strumień gazu i wykroplone z niego kondensaty stosuje się jako strumienie chłodzące w pośredniej wymianie ciepła na poszczególnych etapach chłodzenia, przy czym w końcowym etapie chłodzenia wzbogacony strumień gazu odpadkowego chłodzony jest w przeciwnąprądowym wymienniku ciepła trzema strumieniami chłodzącymi, któ-

re przepływają przez ten wymiennik w kierunku z góry do dołu, podczas gdy wzbogacony strumień gazu odpadkowego płynie w wymienniku w kierunku od dołu do góry w bezpośrednim kontakcie z wykraplającym się z niego kondensatem, który jako odciek spływa w dół i który w stanie ciekłym jest oddzielany, natomiast otrzymany w tym etapie wodór stosuje się jako pierwszy strumień chłodzący, po czym po przejściu przez ten wymiennik z góry do dołu, przynajmniej część jego rozpręża się z wykonaniem pracy zewnętrznej, dla obniżenia jego temperatury i zwraca do tego wymiennika jako drugi strumień chłodzący, natomiast jako trzeci strumień chłodzący stosuje się strumień powstały przez rozprężenie przynajmniej części wykroplonego kondensatu, **znamienny tym**, że w końcowym etapie chłodzenia wzbogacony strumień gazu odpadkowego chłodzi się do temperatury, w której w zasadzie cały argon i metan i część azotu wykrapla się i są usuwane jako kondensat, natomiast strumień wodoru kieruje się do dodatkowego etapu chłodzenia, w celu wykroplenia z niego dalszych ilości azotu w dodatkowym przeciwnąprądowym wymienniku ciepła, przez który strumień wodoru przepływa z góry do dołu, podczas gdy dwa strumienie chłodzące przepływają z dołu do góry, wykroplony kondensat oddziela się od wodoru, natomiast wodór zwraca się do dodatkowego wymiennika ciepła w kierunku z dołu do góry, gdzie spełnia rolę pierwszego strumienia chłodzącego, po czym kieruje się go do końcowego wymiennika ciepła, gdzie również spełnia rolę pierwszego strumienia chłodzącego, częściowo rozprężony po końcowym etapie chłodzenia wodór kieruje się najpierw do dodatkowego wymiennika ciepła, gdzie służy jako drugi strumień chłodzący a następnie do końcowego etapu chłodzenia, gdzie również służy jako drugi strumień chłodzący, zaś trzeci strumień chłodzący, który stosuje się w końcowym etapie chłodzenia składa się przynajmniej z części kondensatów z końcowego i dodatkowego etapu chłodzenia, po rozprężeniu ich i wprowadzeniu do nich potrzebnej ilości wodoru z dodatkowego etapu chłodzenia również rozprężonego do tego samego niższego ciśnienia, w celu obniżenia temperatury odparowywania kondensatów do pożądanego stopnia.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że część pierwszego strumienia chłodzącego po dodatkowym etapie chłodzenia oddziela się, rozpręża przez zawór rozprężający do tego samego ciśnienia co ciśnienie po rozprężeniu pierwszego strumienia po końcowym etapie chłodzenia, który po rozprężeniu łączy się i stosuje w dodatkowym etapie chłodzenia jako drugi strumień chłodzący.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że cały kondensat z końcowego etapu chłodzenia stosuje się jako trzeci strumień chłodzący w końcowym etapie chłodzenia.

82711



Cena 10 zł

DN-7 — Zam. 806/76