



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

240 829

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 23 03 84
(21) PV 2097-84

(51) Int. Cl.⁴
C 01 C 1/02

(40) Zveřejněno 16 07 85
(45) Vydáno 01 01 88

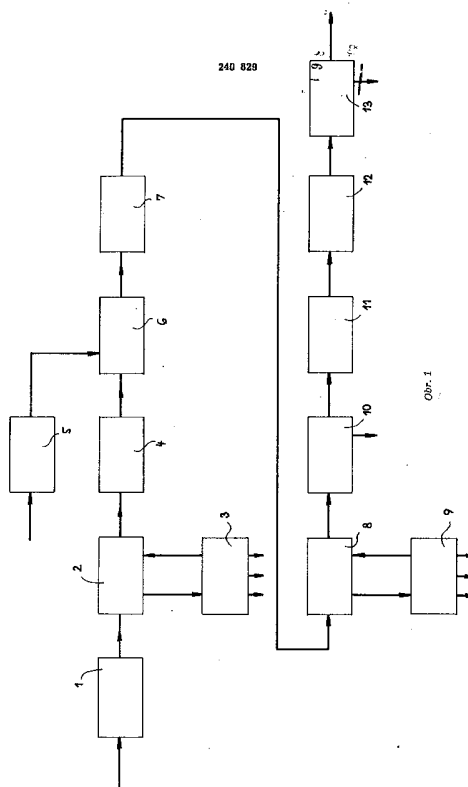
(75)
Autor vynálezu

VINŠ LUDĚK ing. CSc., KRADEC KRÁLOVĚ

(54)

Způsob výroby amoniaku z koksárenského plynu
a zařízení k provádění tohoto způsobu

Podstata způsobu a zařízení je v tom, že se koksárenský plyn stlačí nejprve na tlak 0,3 až 1,2 MPa, načež se z něj odstraní praním metanolem sirovodík a další nečistoty. Po dalším stlačení se tlak 1,5 až 4 MPa se koksárenský plyn podrobí spolu se vzduchem samostatně stlačeným katalytické konverzi uhlovodíků, konverzi oxidu uhelnatého, načež se po odstranění oxidu uhličitého praním metanolem, přebytku dusíku částečnou kondenzací a zbytku oxidu uhelnatého metanizací takto vzniklá dusíkovodíková směs stlačí na tlak syntézy amoniaku.



Vynález se týká způsobu a zařízení na výrobu amoniaku z koksárenského plynu s úplnou přeměnou součástí koksárenského plynu na vodík.

Koksárenský plyn je k dispozici za atmosférického tlaku a obsahuje kolem 60 obj.% vodíku, 25 % metanu, 2,5 % vyšších uhlovodíků, 6 % oxidu uhelnatého a dále dusík, kyslík, oxid uhličitý, sirovodík a řadu dalších příměsí jako fenol, naftalen, organickou síru, kyanovodík, acetylen a amoniak.

Je známá řada způsobů zpracování koksárenského plynu na amoniak. Průmyslově dosud nejužívanější způsob spočívá v kompresi koksárenského plynu na tlak 1 až 2 MPa, v odstranění nežádoucích nečistot / CO_2 , H_2S , *benzen* HCN / praním různými absorbenty a v oddělení vodíku od ostatních příměsí ochlazením na nízké teploty s následujícím praním vodíku kapalným dusíkem. Čistá dusíkovodíková směs se stlačuje na tlak kolem 3 MPa, přičemž dochází k syntéze amoniaku. Byly snahy zjednodušit čištění a nízkoteplotní dělení nahrazením selektivního čištění praním plynu metanolem. Je též známo čištění koksárenského plynu v regenerátorech, které navíc omezuje potíže při kompresi koksárenského plynu. Koksárenský plyn totiž obsahuje součásti, které při vyšších teplotách polymerují.

Hlavní nevýhoda všech nízkoteplotních dělení koksárenského plynu však spočívá v tom, že se s vodíkem komprimuje velké množství dalších plynů, které z dělení odcházejí za nízkého tlaku. Spotřeba energie na výrobu amoniaku je tedy vysoká.

Je známé též oddělování nečistot koksárenského plynu od vodíku adsorpcí. Z hlediska spotřeby energie není tento způsob výhodnější než nízkoteplotní dělení, protože stejně jako

u nízkoteplotního dělení odcházejí příměsi vodíku za nízkého tlaku. Navíc výtěžek vodíku je podstatně nižší, než u nízkoteplotního dělení.

Z energetického hlediska je výhodné přeměnit metan a další uhlovodíky a oxid uhelnatý ve stlačeném stavu na vodík. Je známý způsob, kdy se koksárenský plyn po stlačení podrobí hydrogenaci s následujícím odstraněním sirovodíku, načež po předehřátí spolu s párou a s kyslíkem obohaceným vzduchem vstupuje do reaktoru, kde za teploty kolem 1000 °C probíhá reakce mezi uhlovodíky, párou a kyslíkem za vzniku vodíku, oxidu uhelnatého a oxidu uhličitého. Po odstranění oxidu uhelnatého konverzí vodní párou a po odstranění oxidu uhličitého vhodným absorbentem se poslední zbytky oxidu uhelnatého a oxidu uhličitého odstraňují metanizací. Dusíkovodíková směs s obsahem inertů do 1 % se potom stlačuje na tlak syntézy amoniaku. Toto řešení má však ještě tyto nevýhody: musí být k dispozici pokud možno levný kyslík, dále zůstávají potíže s kompresí koksárenského plynu a vyrobená dusíkovodíková směs obsahuje velké množství inertů.

Dále je znám způsob zpracování koksárenského plynu na amoniak, který pozůstává z komprese na 0,4 MPa, z praní čpavkovou vodou a olejem, z odstraňování sirovodíku absorpcí a adsorpcí na aktivním uhlí, dále z komprese na 0,62 MPa, z parního reformingu, sekundárního reformingu vzduchem, z konverze oxidu uhelnatého, z praní oxidu uhličitého vodou, z komprese na 11 MPa, dopírání oxidu uhelnatého a uhličitého, z komprese na tlak syntézy amoniaku a z vlastní syntézy amoniaku. Tento způsob má tu nevýhodu, že vyžaduje otápění trubek reformingu, k němuž koksárenský plyn bez předběžné úpravy, s ohledem na vysoký obsah sirných sloučenin, není vhodný. Odsíření znamená značné zdražení provozu. Použití jiného paliva pro otápění znamená závislost na dalším energetickém zdroji a s tím jsou spojeny vícenáklady. Další nevýhodou je, že dusíkovodíková směs obsahuje velké množství inertů. Při velkém obsahu inertů se musí odfuky syntézy amoniaku buď spalovat nebo dělit ve zvláštním zařízení.

Nevýhody známých způsobů výroby amoniaku z koksárenského plynu, spočívajících v kompresi plynu, praní plynu absorbentem, například metanolem, v katalytické konverzi uhlovodíků a oxidu uhelnatého, nízkoteplotním dělení, metanizací a v katalytické syntéze amoniaku, odstraňuje řešení podle vynálezu, které spočívá v tom, že se koksárenský plyn stlačí nejprve na tlak 0,3 až 1,2 MPa, načež se z něj odstraní praním metanolem za teploty -20°C až -50°C sirovodík, organická síra, kyanovodík, benzol^{on} a smesotverné uhlovodíky, načež se koksárenský plyn stlačuje na tlak 1,5 MPa až 4 MPa, při kterém se po ohřátí na teplotu 400°C až 600°C spolu se vzduchem samostatně stlačeným a ohřátým na stejnou teplotu, přičemž se spolu s koksárenským plynem a popřípadě se vzduchem ohřeje přidaná pára nebo se odpaří a ohřeje přidaná voda, podrobí při teplotě 800°C až 1200°C katalytické konverzi uhlovodíků za vzniku vodíku, oxidu uhelnatého a oxidu uhličitého, načež se při teplotě 250°C až 500°C podrobí konverzi oxidu uhelnatého a po ochlazení na teplotu -30°C až -60°C se praním metanolem odstraní oxid uhličitý, načež se ochlazením na teplotu -170°C až -185°C odstraní částečnou kondenzací přebytek dusíku a takto vzniklá dusíkovodíková směs se po ohřátí, metanizací zbylého oxidu uhelnatého a po stlačení na tlak 10 MPa až 40 MPa podrobí katalytické syntéze na amoniak, přičemž rozdělování směsi metanolu a vody z praní sirovodíku i z praní oxidu uhličitého se provádí v regeneraci metanolu z praní sirovodíku a odfuky syntézy amoniaku se vrací před katalytickou konverzi uhlovodíků nebo až za praní oxidu uhličitého.

Zařízení k provádění uvedeného způsobu, sestávající z kompresorů, praček, reaktorů, regeneračních kolon a výměníků tepla se vyznačuje tím, že kompresor koksárenského plynu je spojen s pračkou koksárenského plynu, propojenou s regenerační kolonou čištění koksárenského plynu a dále s dotlačovacím kompresorem koksárenského plynu, který je dále spojen s konvertorem uhlovodíků, na nějž je současně napojen kompresor vzduchu, přičemž konvertor uhlovodíků je dále spojen s konvertorem oxidu uhelnatého a dále s pračkou oxidu

uhličitého spojenou současně s regenerační kolonou praní oxidu uhličitého, načež pračka oxidu uhličitého je dále spojena s nízkoteplotním dělením, reaktorem metanizace, kompresorem dusíkovodíkové směsi a s reaktorem syntézy amoniaku, přičemž regenerační kolona čištění koksárenského plynu a regenerační kolona praní oxidu uhličitého jsou navzájem propojeny.

Výhodou způsobu a zařízení na výrobu amoniaku z koksárenského plynu podle vynálezu je jednoduché zařízení s nízkou spotřebou energie. Obtížná komprese plynu s ohledem na polymeraci zůstává jen v prvním stupni komprese na tlak 0,4 až 1,2 MPa. Další komprese je již těchto potíží po praní metanolem zbavená.

Způsob podle vynálezu dále nevyžaduje dělení vzduchu, pro něž muselo být u dosavadních zařízení nalezeno využití kyslíku, aby mohl být čistý dusík vyráběn jako vedlejší produkt. Pro praní sirných sloučenin a oxidu uhličitého je použito jednoho absorbentu. Regenerace absorbentu může být částečně společná. Při odstraňování přebytečného dusíku nízkoteplotním dělením se odstraní současně všechny metan, dvě třetiny argonu a téměř polovina oxidu uhelnatého. Po metanizaci oxidu uhelnatého, na níž se spotřebuje méně vodíku než u běžného zařízení, zůstane v dusíkovodíkové směsi jen asi 0,3 % inertních plynů. Vracením odvětrání syntézy před nízkoteplotní zařízení, tj. před praní oxidu uhličitého metanolem, nebo před katalytické procesy, lze využít vodíku z odvětrání, aniž by bylo zapotřebí další pomocné zařízení.

Při použití způsobu výroby amoniaku z koksárenského plynu podle vynálezu v popsaném zařízení se sníží spotřeba koksárenského plynu na jednotku vyrobeného amoniaku na méně než polovinu /asi 45 %/ proti zařízení s nízkoteplotním oddělováním vodíku a praním plynu kapalným dusíkem. Spotřeba tepla obsažená ve výchozím koksárenském plynu se sice zvýší asi o 10 %, avšak spotřeba energie na kompresi koksárenského plynu a dusíku u nízkoteplotního oddělování vodíku se sníží asi o 30 % a navíc se vyrobí značné množství páry, která může být využita napří-

klad pro výrobu čpavkového chladu v praní plynu metanolem. Tím dojde k dalším úsporám energie.

Použitím způsobu a zařízení na výrobu amoniaku z koksárenského plynu podle vynálezu lze vyrábět čistý oxid uhličitý, který může být vítanou surovinou pro výrobu močoviny.

Provedení způsobu a zařízení na výrobu amoniaku z koksárenského plynu je schematicky znázorněno na výkresech. Na obr.1 je znázorněno základní blokové schema výroby amoniaku z koksárenského plynu podle vynálezu a na obr.2 je toto schema doplněno o možné vazby mezi regeneracemi metanolu a o vrácení některých odpadů zpět do výroby.

Zařízení na obr.1 sestává z kompresoru 1 koksárenského plynu, spojeného s pračkou 2 koksárenského plynu, která je dále propojena s regenerační kolonou 3 čištění koksárenského plynu a s dotlačovacím kompresorem 4 koksárenského plynu. Kompresor 4 koksárenského plynu a kompresor 5 vzduchu jsou napojeny na konverter 6 uhlovodíků, který je spojen s konvertorem 7 oxidu uhelnatého a dále s pračkou 8 oxidu uhličitého spojenou současně s regenerační kolonou 9 praní oxidu uhličitého. Pračka 8 oxidu uhličitého je dále spojena s nízkoteplotním dělením plynu 10, reaktorem 11 metanizace, kompresorem 12 dusíkovodíkové směsi a s reaktorem 13 syntézy amoniaku. Označení se týkají význačných aparátů. Výměníky tepla, chladiče, vařáky, odlučovače a pod. nejsou na obr. zachyceny.

Koksárenský plyn se stlačuje z atmosférického tlaku kompresorem 1 koksárenského plynu na tlak 1,0 MPa /0,3 až 1,2 MPa/. Za tohoto tlaku prochází koksárenský plyn pračkou 2, kde se při teplotě -20°C až -50°C odstraní metanolem sirovodík a organická síra. Přitom se odstraní i benzol, voda, kyanovodík, vyšší uhlovodíky a část oxidu uhličitého. Takto vyčištěný plyn se stlačuje v dotlačovacím kompresoru 4 koksárenského plynu na tlak 3 MPa /1,5 až 4 MPa/. Za tohoto tlaku se koksárenský plyn ohřeje na teplotu 400 až 600°C , načež se zavede do konvertoru 6 uhlovodíků spolu se vzduchem stlačeným na stejný tlak v kompresoru 5 a ohřátým rovněž na teplotu 400 až 600°C . Koksárenský plyn, popřípadě i vzduch,

obsahují na vstupu do konvertoru 6 vodní páru, která se přidává jako vodní pára nebo vznikne odpařením vody přiváděné do plynu, resp. vzduchu před ohřátím. Na katalyzátoru dojde k chemické reakci mezi uhlovodíky, jejichž převážnou část tvoří metan, vodní párou a kyslíkem za vzniku vodíku, oxidu uhelnatého a oxidu uhličitého. Takto vzniklá směs plynů se po ochlazení zavádí do konvertoru 7 oxidu uhelnatého, kde při teplotě 250 až 500 °C reaguje na katalyzátoru oxid uhelnatý s vodní párou za vzniku vodíku a oxidu uhličitého. Po ochlazení se takto upravený plyn vypírá za teploty -20 °C až -60 °C metanolem v pračce 8 oxidu uhličitého. Takto ochlazený a vyčištěný plyn, obsahující jen kolem 10 ppm CO₂ vstupuje do nízkoteplotního dělení plynu 10, kde ochlazením na teplotu -170 °C až -185 °C /v závislosti na tlaku/ vykondenzuje přebytečný dusík a s ním prakticky všechny metan, dvě třetiny argonu a téměř polovina oxidu uhelnatého. Takto vzniklá dusíkovodíková směs, obsahující 75 % vodíku a 25 % dusíku, znečištěná ještě malým množstvím oxidu uhelnatého a argonu, po ohřátí na teplotu 100 °C až 200 °C prochází reaktorem 11 metanizace, kde na katalyzátoru reaguje oxid uhličitý s vodíkem za vzniku metanu a vodní páry. Po ochlazení na normální teplotu se takto vzniklá syntézní směs stlačuje v kompresoru 12 dusíkovodíkové směsi na tlak syntézy amoniaku /10 až 40 MPa/. V reaktoru 13 syntézy amoniaku vzniká na katalyzátoru amoniak jako konečný produkt. V syntéze amoniaku se koncentrují inertní plyny obsažené v přiváděné syntézní směsi tím, že nevstupují do reakce. Aby se koncentrace inertů příliš nezvýšila, část plynu se z kruhu syntézy amoniaku odpouští. Praní plynu metanolem, které probíhá v pračce 2 koksárenského plynu, má samostatnou regeneraci metanolu v regenerační koloně 3 čištění koksárenského plynu, reprezentující celou řadu kolon, výměníků tepla, chladičů a vařáků. Při regeneraci se z metanolu oddělí benzol, voda a kyselé plyny, které mohou být zpracovány na elementární síru nebo kyselinu sírovou. Praní plynu metanolem, probíhající v pračce 8 oxidu uhličitého, má samostatnou regeneraci metanolu v regenerační koloně 9. Při regeneraci se z metanolu oddělí voda, topný plyn a téměř čistý oxid uhličitý.

Na obr.2 je znázorněno základní blokové schéma výroby amoniaku z koksárenského plynu jako na obr.1 se stejným označením jednotlivých zařízení, avšak s dalšími možnými vazbami, které přispívají k zjednodušení a k zvýšení efektivnosti výroby. Metanol s vodou z pračky 8 oxidu uhličitého se zavádí k regeneraci do regenerační kolony 3 čištění koksárenského plynu, kde se regeneruje současně se směsí metanol - voda z pračky 2 koksárenského plynu. Část tepelně úplně zregenerovaného metanolu z regenerační kolony 3 čištění koksárenského plynu se vrací do pračky 8 oxidu uhličitého. Nabítený metanol z pračky 8 oxidu uhličitého se škrtí v regenerační koloně 9 nejprve na tlak odpovídající tlaku v sání dotlačovacího kompresoru 4 koksárenského plynu. Škrcením uvolněný plyn, obsahující kromě oxidu uhličitého značné množství vodíku, se vrací do sání zmíněného dotlačovacího kompresoru 4. Tím lze podstatně snížit ztrátu vodíku při praní plynu metanolem. Podobně lze vracet plyn uvolněný při škrceí metanolu z pračky 2 koksárenského plynu do sání prvního nebo druhého stupně kompresoru 1 koksárenského plynu /na obr.2 není zakresleno/. Pro praní koksárenského plynu v pračce 2 lze též použít metanol nasycený oxidem uhličitým v pračce 8 a úplně zregenerovaný metanol z regenerační kolony 3 vracet na pračku 8. Odfuky z reaktoru 13 syntézy amoniaku se vrací do výtlačku dotlačovacího kompresoru 4 koksárenského plynu, popřípadě až za pračku 8 oxidu uhličitého. Tím lze vrátit do syntézy nejen vodík obsažený v odfucích, ale přeměnit i v nich obsažený metan na vodík /v případě vracení do výtlačku dotlačovacího kompresoru 4/, zatímco takto vracený argon se odstraní v nízkoteplotním dělení plynu 10.

Použitím způsobu a zařízení na výrobu amoniaku z koksárenského plynu podle vynálezu lze vyrábět čistý oxid uhličitý, který může být vitanou surovinou pro výrobu močoviny.

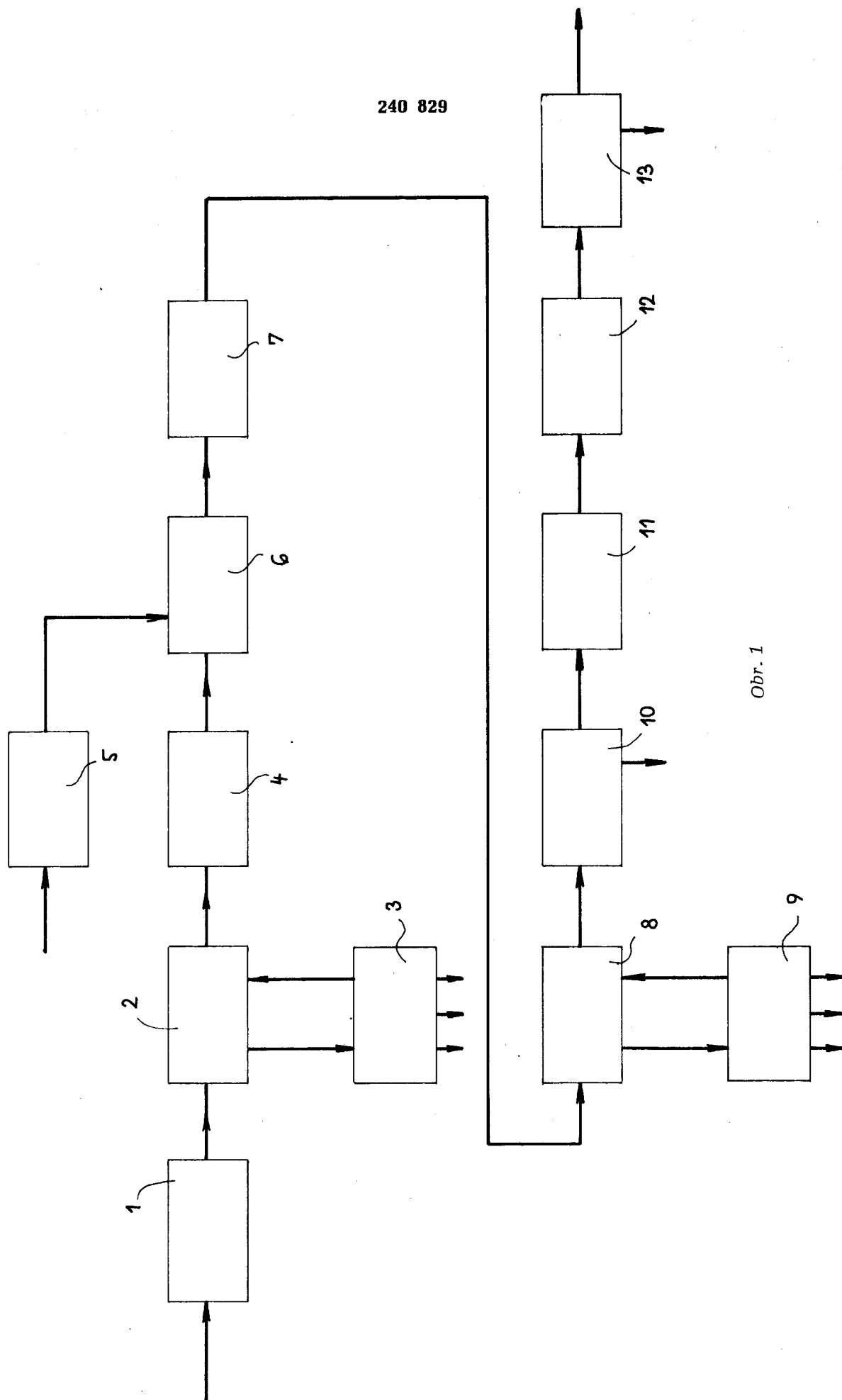
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

240 829

1. Způsob výroby amoniaku z koksárenského plynu, spočívající v kompresi plynu, praní plynu absorbentem, například metanolem, v katalytické konverzi uhlovodíků a oxidu uhelnatého, nízkoteplotním dělením, metanizací a v katalytické syntéze amoniaku, vyznačený tím, že se koksárenský plyn stlačí nejprve na tlak 0,3 až 1,2 MPa, načež se z něj odstraní praním metanolem za teploty -20°C až -50°C sirovodík, organická síra, kyanovodík, benzol a smolotvorné uhlovodíky, načež se koksárenský plyn stlačuje na tlak 1,5 až 4 MPa, při kterém se po ohřátí na teplotu 400°C až 600°C spolu se vzduchem samostatně stlačeným a ohřátým na stejnou teplotu, přičemž se spolu s koksárenským plynem a popřípadě se vzduchem ohřeje přidaná pára nebo se odpaří a ohřeje přidaná voda, podrobí při teplotě 800°C až 1200°C katalytické konverzi uhlovodíků za vzniku vodíku, oxidu uhelnatého a oxidu uhličitého, načež se při teplotě 250°C až 500°C podrobí konverzi oxidu uhelnatého a po ochlazení na teplotu -30°C až -60°C se praním metanolem odstraní oxid uhličitý, načež se ochlazením na teplotu -170°C až -185°C odstraní částečnou kondenzací přebytek dusíku a takto vzniklá dusíkovodíková směs se po ohřátí, metanizací zbylého oxidu uhelnatého a po stlačení na tlak 10 až 40 MPa podrobí katalytické syntéze na amoniak, přičemž rozdělování směsi metanolu a vody z praní sirovodíku i z praní oxidu uhličitého se provádí v regeneraci metanolu z praní sirovodíku a odfučky syntézy amoniaku se vrací před katalytickou konverzi uhlovodíků nebo až za praní oxidu uhličitého.
2. Zařízení k provádění způsobu podle bodu 1, sestávající z kompresorů, praček, reaktorů, regeneračních kolon a výměníků tepla, vyznačené tím, že kompresor /1/ koksárenského plynu je spojen s pračkou /2/ koksárenského plynu, propojenou s regenerační kolonou /3/ čištění koksárenského plynu a dále s dotlačovacím kompresorem /4/ koksárenského plynu, který je dále spojen s konvertorem /6/ uhlovodíků,

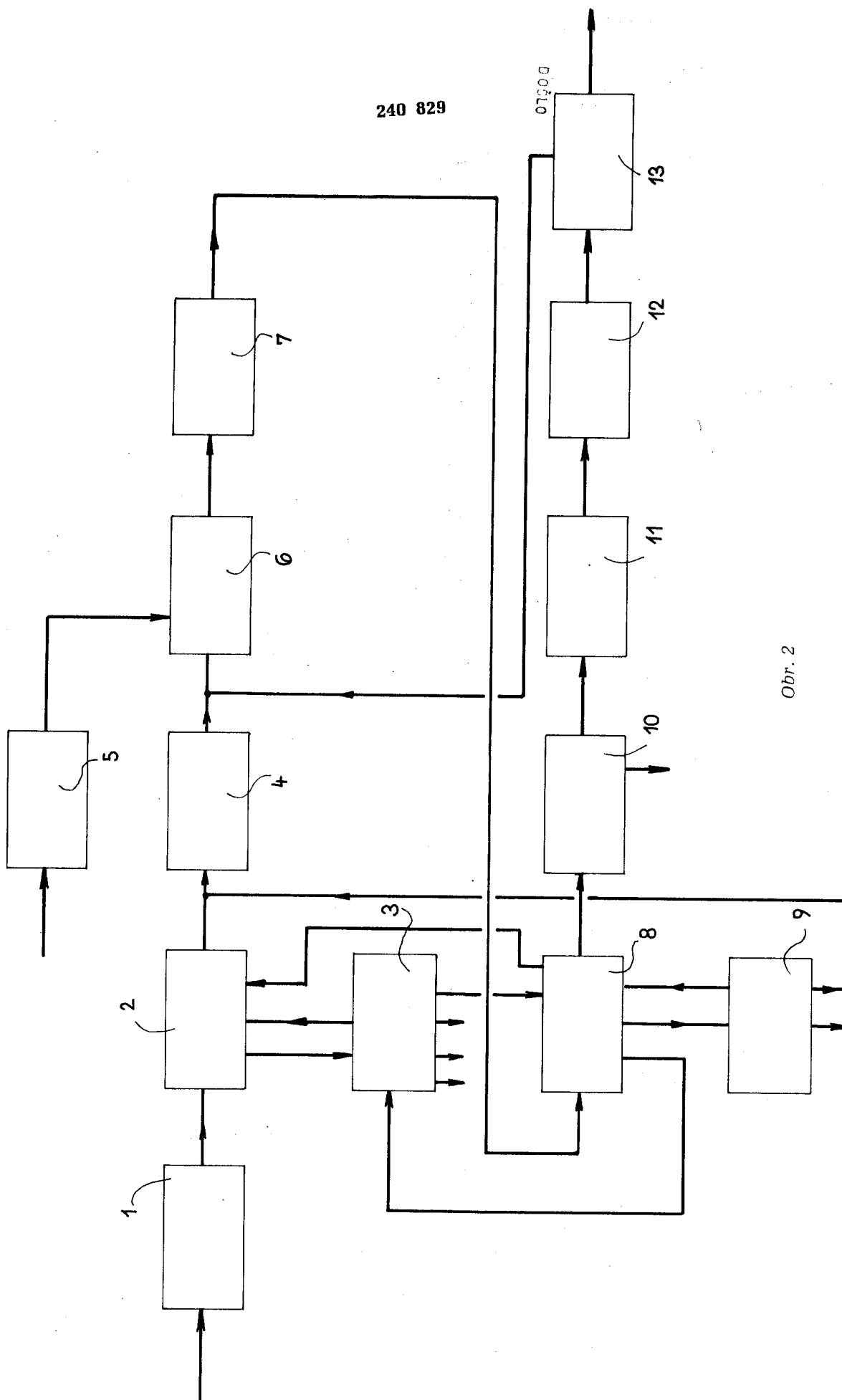
na nějž je současně napojen kompresor /5/ vzduchu, přičemž konvertor /6/ uhlovodíků je dále spojen s konvertorem /7/ oxidu uhelnatého a dále s pračkou /8/ oxidu uhličitého, spojenou současně s regenerační kolonou /9/ praní oxidu uhličitého, načež pračka /8/ oxidu uhličitého je dále spojena s nízkoteplotním dělením plynu /10/, reaktorem /11/ metanizace, kompresorem /12/ dusíkovodíkové směsi a reaktorem /13/ syntézy amoniaku, přičemž regenerační kolona /3/ čištění koksárenského plynu a regenerační kolona /9/ praní oxidu uhličitého jsou navzájem propojeny.

2 výkresy



Obr. 1

240 829



Obr. 2