



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) **171966**

(13) B

(51) Int Cl⁵ C 01 B 3/02, 3/50, C 01 C 1/04

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	910272	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	23.01.91	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	23.01.91	(30) Prioritet	Ingen
(41) Alm. tilgj.	24.07.92		
(44) Utlegningsdato	15.02.93		

(71) Patentsøker	Norsk Hydro AS, Bygdøy Allé 2, 0257 Oslo, NO
(72) Oppfinner	Dag Arne Eimer, Porsgrunn, NO Lars Erik Øi, Porsgrunn, NO
(74) Fullmektig	Arne Sundnes, Norsk Hydro AS, Oslo

(54) Benevnelse Fremgangsmåte for rensing av syntesegass for ammoniakkfremstilling

(56) Anførte publikasjoner Ingen

(57) Sammendrag Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for rensing av syntesegass for ammoniakkfremstilling etter for-rensing av denne. Den for-rensede gass fra en foranstående enhet kjøles fra sin prosessstemperatur til metningstemperaturnivå og tilføres en destillasjonskolonne for separering av gassen til rensed syntesegass og avtrekksgass inneholdende fjernet CH₄, Ar og overskudds N₂. Separasjonen utføres ved tilnærmet samme trykk som i den foranstående enhet. Avtrekksgassen varmes til endelig avtrekkstemperatur med mellomliggende trykkavspenning ned til omtrent atmosfæretrykk over en trykkreduksjonsventil og i den minste én ekspansjonsturbin. Den rensede syntesegass varmeveksles med for-rensed syntesegass. Mesteparten av CH₄-innholdet i avtrekksgassen kan fjernes i en andre destillasjonskolonne før den endelige trykkavspenning. H₂ kan fjernes fra avtrekksgassen før CH₄-fjerningen.

Foreliggende oppfinnelse vedrører sluttrensing av syntesegass for ammoniakk, etter fjerning av CO, CO₂ og H₂O og før selve ammoniakksyntesen ved anvendelse av en kryogen enhet for fjerning av CH₄, Ar og overskudds N₂.

I forbindelse med ammoniakkproduksjon er det viktig å rense syntesegassen og justere de relative mengder av nitrogen og hydrogen før gassen tilføres ammoniakksyntesen. Fjerning av CO, CO₂ og H₂O kan utføres relativt enkelt. En høy grad av fjerning av CH₄, Ar og samtidig fjerning av overskudds N₂ har vært vanskelig å oppnå på en økonomisk måte. Spesielt for lavtrykkssyntese er denne siste rensing av stor betydning.

Fra US patent nr. 3.442.612 er det kjent en hydrokarbon reforming prosess for produksjon av syntesegass, omfattende en kryogen enhet for sluttrensing av syntesegassen. Sluttrensingen med hensyn på fjerning av uønskede komponenter er akseptabel, men prisen for å oppnå dette er et høyt trykkfall og tap av energi fra gassen.

Formålet med foreliggende oppfinnelse var å utvikle en sluttrenningsprosess som leverte en syntesegass for ammoniakk tilnærmet fri for CO, CH₄ og overskudds N₂ uten vesentlig trykkfall og som var mere energieffektiv enn de kjente prosesser.

Et ytterligere formål var å gjenvinne CH₄ fra gassen for å forbedre totaløkonomien til prosessen og unngå utslipp av CH₄ til omgivelsene.

Etter å ha vurdert alle tilgjengelige prosesser og forskjellige prosesskombinasjoner for sluttrensing av den aktuelle gassblanding, bestemte oppfinneren seg for å undersøke ytterligere anvendelse av kryogene enheter. Grunnen til dette var at det var blitt funnet at en meget ren syntesegass som hadde korrekt H_2/N_2 -forhold kunne fremstilles ved hjelp av slike kryogene enheter. Spørsmålet var om selve prosessen kunne endres og gjøres mere energieffektiv uten tap av effekt med hensyn til rensing av den endelige syntesegass.

Hovedulempen til en kjent sluttrenseprosess er som angitt ovenfor trykktapet gjennom den kryogene enhet. Oppfinnerne undersøkte derfor forskjellige alternativer av prosesstrømmene gjennom denne enheten for å unngå trykktap. Det ble funnet at det var nødvendig å redusere trykket til den inngående gass før det ble tilført separeringsenheten. Hvis den inngående gass som inneholdt uønskede gasskomponenter ganske enkelt ble kjølt fra prosesstemperaturen til den foranstående enhet, f.eks. en metaneringsenhet foran den kryogene enhet, til metningstemperatur og tilført en destillasjonskolonne ved forestående prosesstrykk, kunne man oppnå den nødvendige fjerning av de uønskede komponenter. Det ble videre funnet at mere av den tilstedeværende energi kunne gjenvinnes ved å utføre en dekompresjon av avtrekksgassen til atmosfærisk trykk gjennom en ekspansjonsturbin. Innenfor dette konsept var det også mulig å gjenvinne mesteparten av CH_4 fra avtrekksgassen med enkel destillasjon uten ytterligere bruk av ekstern energi. Kostnadene for en slik CH_4 -gjenvinning kunne rettferdiggjøres ikke bare ved dens verdi men også utfra en miljømessig vurdering. Utslippet av hydrokarboner til atmosfæren fra petrokjemiske anlegg er blitt mere og mere uønsket. Hydrogen kan også gjenvinnes på en ganske økonomisk måte innenfor dette konseptet med små investeringer i en ekstra enhet.

Oppfinnelsens omfang og dens spesielle trekk er som angitt i de tilknyttede krav.

Oppfinnelsen og dens fordeler vil bli videre forklart i den følgende beskrivelse av tegningene og eksemplene.

Fig. 1 viser en konvensjonell prosess for anvendelse av en kryogen enhet for sluttrensing av syntesegass.

Fig. 2 viser en prosess ifølge oppfinnelsen.

Fig. 3 viser en prosess ifølge oppfinnelsen omfattende gjenvinning av CH_4 fra avtrekksgassen.

I figur 1 blir for-rensset syntesegass fra metaneringstrinnet tilført en kryogen enhet som prosesstrøm 1 til en varmevekslerenhet 7 med mellomliggende dekompresjon i en turbin 4. Den kjølte gass 9 tilføres en destillasjonskolonne 5 hvor CH_4 , Ar og overskudds N_2 fjernes fra syntesegassen som forlater toppen av kolonnen 5 gjennom ledningen 11. Den sluttrensede syntesegass blir så oppvarmet i en varmeveksler 7 og tilført en ammoniakksynteseenhet (ikke vist) gjennom ledning 2. De fjernede gasskomponenter forlater bunnen av kolonnen 5 gjennom ledningen 12 og videre gjennom en trykkavspenningsventil 6. Denne avtrekksgassen blir videre kjølt ved varmeveksling i den øvre del av kolonnen 5 som den forlater gjennom ledning 10. Avtrekksgassen blir videre oppvarmet i varmeveksleren 7 og slippes til atmosfæren gjennom ledning 3.

I figur 2 er vist en prosess ifølge oppfinnelsen hvor den for-rensede gass 1 tilføres direkte til varmeveksleren 7 og gjennom ledning 9 til destillasjonskolonnen 5. Ifølge denne prosess blir de fjernede komponenter, dvs. avtrekksgassen fra kolonne 5, oppvarmet i varmeveksler 7, men mellom to varmevekslingstrinn blir dens trykk redusert til omtrent atmosfæretrykk i en ekspansjonsturbin 4.

I figur 3 er vist en prosess ifølge oppfinnelsen omfattende gjenvinning av CH_4 . Innkommende gass 1, som eventuelt er blandet med gjenvunnet H_2 , blir igjen ganske enkelt kjølt i en varmeveksler 7 og tilført direkte til kolonne 5 gjennom ledning 9. I dette tilfellet blir bunnfraksjonen fra kolonne 5 først ekspandert over ventilen 6 og så varmevekslet ved toppen av kolonne 5 og så tilført til den andre destillasjonskolonne 8 gjennom ledning 13. Gjenvunnet CH_4 forlater bunnen av kolonnen 8 gjennom ledning 14 og føres gjennom varmeveksler 7 før den returneres til prosessen foran den kryogene enhet for ytterligere omsetning eller forbrenning.

Hydrogengjenvinningsenheten (ikke vist) kan plasseres i prosessstrømmen 12 mellom bunnen til kolonnen 5 og ventilen 6.

Toppfraksjonen fra kolonne 8 forlater denne gjennom ledning 16 og dens trykk blir redusert i turbin 4, hvorpå den tilføres gjennom ledning 17 tilbake til kolonne 8 for å varmeveksles før avtrekks-gassen 18 til slutt oppvarmes i varmeveksleren 7 og avtrekks-gassen 3 føres ut av den kryogene enhet.

Eksempel 1

Dette eksempel viser sluttrensing av syntesegass ifølge en konvensjonell prosess som vist i figur 1 hvortil det her refereres.

For-renset gass 1 tilføres den kryogene enhet hvorfra renset gass 2 tas ut. Sammensetningen av de forskjellige gasstrømmer er angitt i Kmol/time.

Sammen- setning	Innkommende gass (1)	Avtrekks- gass (3)	Renset gass (2)	% renset
H_2	5359,1	60,8	5298,3	1,14
N_2	2725,6	955,2	1770,4	35,05
Ar	39,9	27,0	12,9	67,9
CH_4	197,7	196,6	1,14	99,49

H_2/N_2 -forholdet av rensset syntesegass (2) var 2,9977.

Destillasjonskolonnen 5 ble kjølt ved 24,8 bar og den innkommende gass (1) hadde et trykk på 27,8 bar som ble redusert til 24,8 bar over turbinen 4. Avtrekksgassen fra destillasjonskolonnen 5 ble redusert til 3 bar over reduksjonsventilen 6. Det totale trykkfall gjennom den kryogene enhet var 3,4 bar, og dette tilsvarer omtrent 0,7 MW.

Eksempel 2

Dette eksemplet viser en prosess ifølge oppfinnelsen som vist i figur 2. Innkommende gass (1), avtrekksgass (3) og rensset gass (2) hadde følgende sammensetning i Kmol/time:

Sammen- setning	Innkommende gass (1)	Avtrekks- gass (3)	Renset gass (2)	% renset
H_2	5359,1	70,1	5289,0	1,31
N_2	2725,6	957,4	1768,2	35,13
Ar	39,9	25,1	14,8	62,8
CH_4	197,7	196,9	0,80	99,58

H_2/N_2 -forholdet av rensset syntesegass (2) var 2,9916.

Innkommende gass (1) hadde et trykk på 27,5 bar, og destillasjonskolonnen 5 ble kjølt ved et trykk på 27 bar. Trykket i avtrekksgassen (3) som forlater destillasjonskolonnen 5 ble redusert fra 27 bar til 3,6 bar over reduksjonsventilen 6 og videre ned til 2 bar over turbinen 4.

Trykkfallet over den kryogene enhet var 0,5 bar.

Eksempel 3

Dette eksemplet viser en prosess ifølge oppfinnelsen omfattende gjenvinning av CH_4 som vist i figur 3.

Sammensetningen i Kmol/time for de forskjellige gasstrømmer var:

Sammen- setning	Innkommende gass (1)	Avtreks- gass (3)	Renset gass (2)	% renset
H_2	5759	277,0	5781,95	4,99
N_2	4887	2636,5	1831,15	60,93
Ar	63	30,6	11,50	82,54
CH_4	192	5,2	1,01	99,48

H_2/N_2 -forholdet av renset syntesegass (2) var 2,9937.

99,76% av CH_4 ble gjenvunnet fra avtrekksgassen.

Som man kan se fra eksemplene var effekten med hensyn til gjenvinning av CH_4 , Ar og overskudds N_2 fra syntesegassen omtrent den samme for den konvensjonelle prosessen og prosessen ifølge oppfinnelsen. Men oppfinnelsen inkluderer også gjenvinning av mere enn 96% av CH_4 -innholdet til den for-rensede gass slik det er vist i eksempel 3. Også en vesentlig mengde av hydrogeninnholdet i avtrekksgassen kan bli gjenvunnet ved å gjøre mindre investeringer slik det er antydnet for prosessen ifølge figur 3.

Foreliggende oppfinnelse gir således en prosess som bevarer fordelene ved de kjente prosesser og dertil oppnår en vesentlig gjenvinning av energi. Ved å velge det foreliggende definerte prosessløp for den kryogene enhet reduseres trykkfallet vesentlig, og det representerer besparelser på i det minste 0,7 MW som tilsvarer en verdi på omtrent 2 mill. NOK pr. år. Gjenvinning av f.eks. 187 Kmol CH_4 /time (eksempel 3), dvs. omkring 24.000 tonn/år

CH₄ som brenngass, korresponderer til en verdi av omtrent 10 mill. NOK pr. år. Ved ekspandering av bare en del av gassen og ved et lavere totaltrykk i en ekspansjonsturbin vil man oppnå reduserte turbinkostnader.

Mulighetene for gjenvinning av CH₄ og H₂ fra avtrekksgassen innenfor det samme konsept forbedrer ytterligere økonomien til prosessen, som kan anvende konvensjonelle enheter som varmevekslere, destillasjonskolonner og ekspansjonseenheter, men kombinere disse enheter på en spesielle måte og drive dem ved spesielt valgte driftsbetingelser.

Dersom det av en eller annen grunn blir funnet fordelaktig å tillate et høyere innhold av CH₄ fra reformerdelen, er foreliggende prosess spesielt fordelaktig, spesielt når den praktiseres ifølge krav 3, dvs. gjenvinning av både CH₄ og H₂ fra avtrekksgassen.

Fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse er spesielt fordelaktig i kombinasjon med lavtrykks ammoniakkprosesser hvor ammoniakksyntesen kan utføres ved omtrent samme trykk som metaneringen, ettersom det ikke er nødvendig med rekompresjon av syntesegassen etter sluttrensingstrinnet.

Patentkrav

1. Fremgangsmåte for sluttrensing av syntesegass for ammoniakkfremstilling etter dens for-rensing ved fjerning av CO, CO₂ og H₂O, omfattende anvendelse av en kryogen enhet for fjerning av CH₄, Ar og overskudds N₂,
k a r a k t e r i s e r t v e d a t
den for-rensende gass (1) fra en foranstående enhet kjøles fra prosessstemperatur i denne enhet til metningstemperaturnivå og tilføres direkte til en destillasjonskolonne (5) for separering av gassen i rensed syntesegass (11,2) og avtrekksgass (12,10,3) inneholdende fjernet CH₄, Ar og overskudds N₂, og at separeringen utføres ved tilnærmelsesvis samme trykk i den foregående enhet og at avtrekksgassen (12,10) varmes til endelig avtrekkstemperatur ved mellomliggende trykkavspenning ned til omtrent atmosfærisk trykk gjennom en trykkavspenningsventil (6) og i det minste én ekspansjonsturbin (4) og at den rensede syntesegass (11) blir varmevekslet med for-rensed syntesegass (1).
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d a t
mesteparten av CH₄-innholdet i avtrekksgassen (12,13) fjernes i en andre destillasjonskolonne (8) før sluttavspenning av trykket i en ekspansjonsturbin (4) og reflux til den andre destillasjonskolonnen (8) som oppnås ved delvis kombinasjon ved varmeveksling med utløpet (17) fra turbinen (4) etterfulgt av oppvarming av denne turbinens utløp (17), avtrekksgassen (18), og den sluttrensede syntesegass (11) mot den for-rensede syntesegass (1) som tilføres prosessen.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
 k a r a k t e r i s e r t v e d a t
 både CH₄ og H₂ fjernes fra avtrekksgassen (12) og at
 hydrogen fjernes fra avtrekksgassen (12) før CH₄-
 fjerningen og fjernes som en separat prosesstrøm
 (14) som varmeveksles med for-renset gass (1) og så
 blandes dermed foran nevnte varmevekslingstrinn (7).

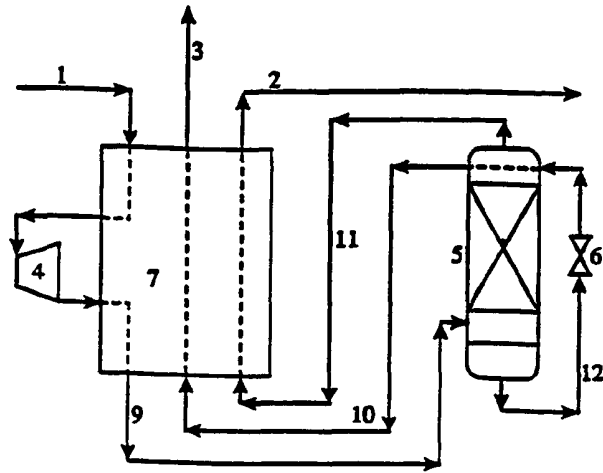


Fig. 1

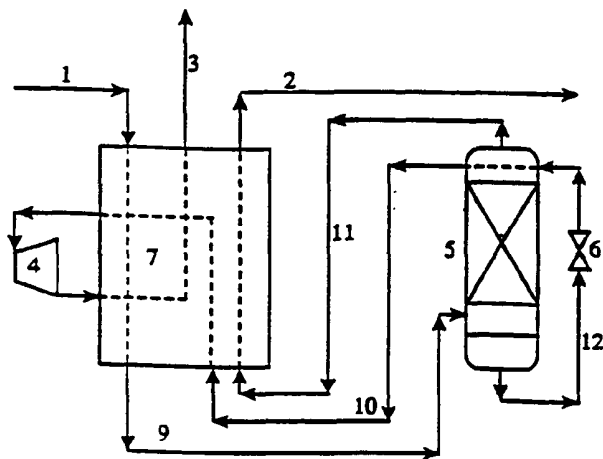


Fig. 2

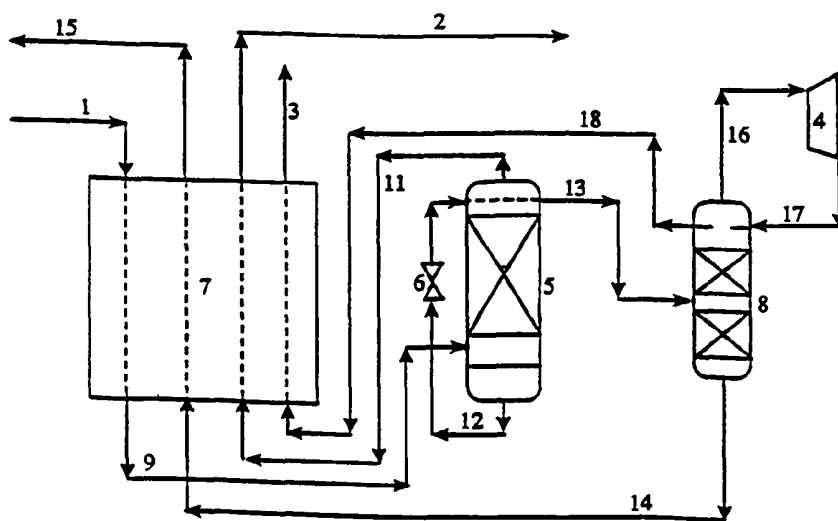


Fig. 3