



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201032887 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：098146472

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 31 日

(51)Int. Cl. : **B01D53/58 (2006.01)** **C01C1/12 (2006.01)**

(30)優先權：2009/01/13 義大利 MI2009A 000025

(71)申請人：塞賓姆股份有限公司(義大利) SAIPEM S. P. A. (IT)

義大利

(72)發明人：卡薩拉 保羅 CASARA, PAOLO (IT)；賈納薩 亞歷山卓 GIANAZZA,

ALESSANDRO (IT)；米拉卡 伊瓦諾 MIRACCA, IVANO (IT)

(74)代理人：何金塗；王彥評

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：1 共 31 頁

(54)名稱

自氣體流回收氨之方法

PROCESS FOR THE RECOVERY OF AMMONIA FROM A GASEOUS STREAM

(57)摘要

本發明係關於自氣體流回收氨之方法，該方法包括以下階段：(a)以 pH 值低於 7.0 的水性沖洗液來沖洗含氨氣體流，形成純化的氣體流和含銨鹽的水溶液；(b)將來自階段(a)的含銨鹽水溶液以疏水性微孔薄膜在溫度為 50 到 250°C 及絕對壓力為 50KPa 到 4MPa 的條件下進行蒸餾，形成再生沖洗液和包含 NH₃ 及 H₂O 的氣體流；(c)將該再生沖洗液回收送至階段(a)。本發明亦關於用於進行上述方法之設備。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201032887 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：098146472 (22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 31 日
(51)Int. Cl. : **B01D53/58 (2006.01)** **C01C1/12 (2006.01)**
(30)優先權：2009/01/13 義大利 MI2009A 000025
(71)申請人：塞賓姆股份有限公司(義大利) SAIPEM S. P. A. (IT)
義大利
(72)發明人：卡薩拉 保羅 CASARA, PAOLO (IT)；賈納薩 亞歷山卓 GIANAZZA,
ALESSANDRO (IT)；米拉卡 伊瓦諾 MIRACCA, IVANO (IT)
(74)代理人：何金塗；王彥評
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：1 共 31 頁

(54)名稱

自氣體流回收氨之方法

PROCESS FOR THE RECOVERY OF AMMONIA FROM A GASEOUS STREAM

(57)摘要

本發明係關於自氣體流回收氨之方法，該方法包括以下階段：(a)以 pH 值低於 7.0 的水性沖洗液來沖洗含氨氣體流，形成純化的氣體流和含銨鹽的水溶液；(b)將來自階段(a)的含銨鹽水溶液以疏水性微孔薄膜在溫度為 50 到 250°C 及絕對壓力為 50KPa 到 4MPa 的條件下進行蒸餾，形成再生沖洗液和包含 NH₃ 及 H₂O 的氣體流；(c)將該再生沖洗液回收送至階段(a)。本發明亦關於用於進行上述方法之設備。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於自氣體流回收氨之方法。

本方法（本發明標的）特別適合自來自尿素合成方法之氣體流回收氨。

【先前技術】

由無數工業活動產生的氨氣排放至大氣中，已造成特別明顯的環境問題。

爲了限制這種污染物所伴隨發生的環境衝擊，國家和國際的環境規範已針對來自工業製程進入大氣之排放物設下愈來愈嚴格的限制。因此，考量氨這種物質做爲許多工業製程原料的高商業價值，對於尋找減少工業上的氨排放量或是自這些氣流回收氨的新技術解決方案有強烈的需求性。

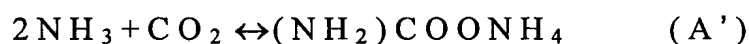
尤其是，尿素的合成方法就是產生大量含氨氣體流的工業方法。

尿素的合成係藉由氨和二氧化碳在高壓和高溫下的反應來達成，接著再將尿素自含有未反應產物的混合物中分離出來，並且將其回收送至反應器中。

因此，所有用於製備尿素的工業方法皆係依照下列反應直接進行合成：



此項合成作用係發生於兩個不同的反應步驟：



在第一步驟(A')中係發生在室溫下具有高反應速率的放熱平衡反應，然而，在步驟(A'')所需的高溫之下，則需要高壓來達到有利的平衡。

在第二步驟(A'')中發生的是吸熱反應，其只有在高溫(>150°C)下會達到明顯的速率，其平衡狀態是在185°C，由依化學計量比例調配之試劑的混合物開始，導致CO₂轉化率略高於約50%。可以藉由提高NH₃/CO₂比率的方式而很方便地提高令人不滿的轉化率。

藉由氨和二氧化碳直接進行合成來製造尿素之方法已在此領域的特定文獻中被廣泛的解釋及描述。最常見尿素生產方法的重要回顧可參考，例如，"Encyclopedia of Chemical Technology", Ed. Kirk-Othmer, Wiley Interscience, 第四版(1998), Supplement, 597-621頁。

用於製造尿素的工業方法通常是在溫度為150至215°C且壓力為至少130大氣壓的條件下，於供給了NH₃、CO₂及來自未轉化試劑回收流之碳酸銨和/或胺甲酸銨水溶液的反應器中進行合成，其中NH₃/CO₂的莫耳數比是在2.5和5之間，其係相對於進料流的總和為計算基礎，包括以銨鹽形式存在的氨。除了形成的水和過量進料的NH₃之外，反應器的流出液仍含有可觀數量的CO₂，主要為未轉化形式的胺甲酸銨。

在工廠最後的區段中，將藉由水來進行冷卻，使熔融的尿素在適當的造粒機或製粒塔中固化成顆粒狀。

許多伴隨著尿素製造工廠所產生的環境問題與上述的造粒或製粒區段特別有關聯。

事實上，在這個區段進行的方法通常會造成被氨(約 50-250 毫克/ Nm^3 空氣)、尿素(約 20-200 毫克/ Nm^3 空氣)和微量甲醛污染的大量空氣排放至大氣中。

氨也會內含於如焦炭蒸餾所產生的工業氣體流中，同時是相當高的濃度，可高達 10 克/ Nm^3 ，但是它可從氣體流中很方便的萃取出，並且用來做為工業原料。

先前技術描述了各種內含於氣體流之氨氣的減量方法。也已經開發出各種不同的工業方法，其不只是能分離出純氨，但也同時能夠回收純氨。自焦化氣體回收氨，例如，美國專利 3,024,090 描述了一種方法，其中氣體係被磷酸銨的酸性溶液(一元酸磷酸鹽和二元酸磷酸鹽的混合物)沖洗，接著進行溶液汽提。然而，這種方法並沒有達到高效率的速率，並且無法適用於氨含量低的氣體流。

US 4,424,072 描述了一種內含於氣體流之低濃度氨氣的減量方法，其係藉由酸洗(例如以硝酸)來獲得水溶液中的銨鹽。

尤其是，當遭受酸洗的含氨氣體流是來自尿素合成方法最終製粒或造粒區段的氣體流時，含銨鹽的水溶液也會含有尿素和微量的甲醛。

含銨鹽的水溶液不能回收至尿素的合成和/或濃縮區段，因為後者會因而被銨鹽污染，這對於尿素的某些後續運用(例如用來合成蜜胺)是絕對不希望發生的。

此外，獲得銨鹽所具有的規格係使其不能再使用，因此它完全不符合市場利益的目的。

在 EP 1,695,755 中就已知可以薄膜電解方法(MEP)來

處理含銨鹽水溶液。這種處理方法可以回收去除氨所用的酸，避免含銨鹽的水溶液回收至尿素工廠，因而克服可能的污染問題。

在 EP 1,695,755 中所建議的溶液可以使得含銨鹽之水溶液得以用薄膜電解方法 (MEP) 來處理，而得以回收沖洗存在於氣體流中的氨所用的酸，其可被適當的回收。也可以獲得氫氧化銨的水溶液，其可被熱處理以獲得氨的氣體流，它可以被回收至尿素合成工廠。

然而，在 EP 1,695,755 中所建議的溶液具有各種缺點，特別是由電透析槽產生氫氧化銨稀釋溶液形式的氨，其在以足夠濃縮的形式被回收至尿素合成工廠之前需要特殊且昂貴的熱汽提處理。

此外，以薄膜電解方法 (MEP) 來處理含銨鹽之水溶液，如同 EP 1,695,755 中所述，也會造成不想要的離子通過，而導致無法完全回收氫氧化銨的水溶液，或者是因為不欲之中性 NH_3 穿透薄膜的向後移動而降低製程效率。

另一種可由溶有氨的溶液中回收氣體氨之替代技術為薄膜蒸餾法，其係藉由微孔薄膜裝置，稱為“薄膜接觸器”(MC)。

MC 裝置是可以使氣相與液相接觸且得以控制其中所含化學物種之質傳 (mass transfer) 的一種裝置，避免一相在另一相之內分散。

在薄膜蒸餾中，質傳係發生在疏水性微孔薄膜的表面，說的更明確一點，是在薄膜孔洞的出口處。化學物種由薄膜一側的流體（進料流體或流）擴散至位於相反側之流

體（輸送流體或流）的驅動力為溫度、壓力和存在於兩種流體間的濃度梯度。

藉由 MC 裝置所進行的分離方法與逆滲透、微-、奈米-和超過濾方法不同，因為它們不需要在薄膜相反側的兩種液體之間施力高壓力差。

在薄膜蒸餾方法中，可以使用具有不同構型的疏水性薄膜，例如扁平薄膜、螺旋纏繞薄膜或是中空纖維。

由於薄膜的高孔隙度，使得這種類型的蒸餾方法與傳統的蒸餾方法相比，其於操作時在兩種流體之間有更高的接觸面積，由生產率及降低所使用設備尺寸的觀點看來，此具有相當明顯的優點。

已知可以藉由薄膜蒸餾來處理含氨溶液，例如可參考 EL-Bourawi 等人所發表的 "Application of vacuum membrane distillation for ammonia removal" (*Journal of Membrane Science* 301 (2007), 200-209 頁)。

在這份論文中指出，氨的回收主要係受到溶液 pH 值的影響，已證明唯有藉由添加鹼化試劑使得含氨溶液的 pH 值提高到 11 左右才能有效進行。以工業規模來看，在上述情況下進行氨的分離，會有使用大量鹼化試劑的缺點，結果將造成氨回收方法的成本大增。

【發明內容】

本發明申請人現在已發現一種方法，其可以克服上述現有技術的缺點，並進一步改善自氣體流回收氨的方法。

因此，本發明的對象係關於自氣體流回收氨之方法，該方法包括以下階段：

(a) 以 pH 值低於 7.0 的水性沖洗液來沖洗含氨氣體流，形

成純化的氣體流和含銨鹽的水溶液；

(b)將來自階段(a)的含銨鹽水溶液以疏水性微孔薄膜在溫度為 50 到 250°C 及絕對壓力為 50 KPa 到 4 MPa 的情況下進行蒸餾，形成再生沖洗液和包含 NH_3 及 H_2O 的氣體流；

(c)將該再生沖洗液回收至階段(a)。

在上述方法的一個較佳具體實施例中，離開階段(b)之含 NH_3 及 H_2O 的氣體流被回收至尿素的合成工廠。

本發明的對象亦關於用於進行上述方法之設備，包括：

— 沖洗單元(洗滌器)，含氨氣體流係置於其中而與水性沖洗液接觸，

— 具有疏水性微孔薄膜之蒸餾單元，其係用來蒸餾含銨鹽的水流，形成包含氨和 H_2O 的氣體流以及再生沖洗液，該蒸餾單元係與沖洗單元連接，由該處接收銨鹽的水流。

依照本發明方法處理之氣體流可來自各種不同的工業方法，較佳是來自尿素合成方法的清洗氣體流。

清洗氣體流可以來自尿素合成方法的各個不同區段和設備。在較佳且最相關的例子中，由於一般會涉及到氣體體積，來自尿素固化區段者，如同所知，係代表該合成工廠的一部分，在該處尿素(熔融狀態或是在濃縮溶液中)將被冷卻並且通常會被固化成顆粒狀，以適合運輸及用於農業。各種固化技術都是可能的，最常見且偏好的是(如先前所述)是造粒(granulation)和製粒(prilling)，其係使用大量

的氣體流做為冷卻劑。

然而，仍有含氮的清洗或排放氣體流的其它來源會成為尿素工廠中的污染劑，其不能在沒有經過充分回收處理的情況下被排放，例如位於設施不同區域內或之吸氣導管內、儲存區域內的氣流，或者是用於清洗惰性產物的氣流。所有的這些氣流皆可以本發明來處理，得到改善環境衝擊以及進一步回收氮回收至工廠的加倍好處。

來自尿素合成方法的清洗氣體流通常是由被氮(大約 $50 \div 250$ 毫克 / Nm^3 空氣)、尿素(大約 $30 \div 200$ 毫克 / Nm^3 空氣)再加上微量甲醛污染的氣體所構成。

這種氣體一般是由空氣所構成，但是使用不同於空氣之惰性氣體的方法並沒有排除在本發明的範疇之外；在這些例子中，該清洗氣體流主要是由該惰性氣體所構成。

清洗氣體流較佳係來自溫度為約 $45-100^\circ\text{C}$ 的尿素合成工廠，並且用水加以初步沖洗，以去除大部分的尿素和甲醛。然而，在這個例子中，遭遇本發明方法階段(a)的清洗氣體流仍然會含有尿素和微量的甲醛。

經由後續階段(b)的處理，尿素至少部分水解成 CO_2 和 NH_3 ；這代表了此方法之技術狀態的一項特別優點，因為來自薄膜蒸餾之再生沖洗液的回收(階段(c))所造成沖洗液中尿素的累積將會逐漸降低洗滌器的效率。此外，多虧了尿素的部分水解，使得從尿素可以回收到更多的氮，同時可避免它釋放到環境中。

無論是否有尿素存在於被處理的氣體流之中，階段(a)較佳係以 pH 值為 5 至 6.5 的水性沖洗液來進行。沖洗液的

溫度適合維持在 15 至 70°C。

在階段 (a) 中所用的水性沖洗液較佳為共軛酸鹼對所構成的緩衝溶液，其 pH 值係落於上述界定的範圍內。適合此用途的典型緩衝溶液為，例如，由衍生自酞酸、草酸、磷酸、檸檬酸、丙烯酸和烷基-膦酸的共軛酸鹼對所構成。共軛酸和鹼之間的莫耳數比係依照化學平衡定律並以所需的 pH 值為基準。

在階段 (a) 的沖洗更佳係以由共軛酸鹼對 $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ (以下也會稱為“二元酸磷酸鹽/一元酸磷酸鹽”) 所構成之緩衝溶液在 40 至 60°C 的溫度下進行。

在這個例子中，在階段 (a) 處理氣體流的期間，共軛酸鹼對 $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ 與氣態氨反應，使平衡朝形成 $(\text{NH}_4)\text{HPO}_4^-$ 的方向偏移。甚至於更佳的是，緩衝液係由處於平衡狀態的相同銨鹽 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 和 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 之混合物所構成，其在階段 (a) 的水溶液中係以解離的形式存在。然而，銨的吸收會造成 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 的進一步形成，並且因而使得離開階段 (a) 的溶液富含存在於被處理氣體流之中的氨。

在階段 (a) 所使用沖洗液中之共軛酸鹼對的整體莫耳濃度較佳為 0.5 M 到 5 M，更佳為 1 M 到 4 M。適合之緩衝溶液係由具有 H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 物種之整體濃度為 20 至 40 重量%，較佳為 30 至 35 重量%的二元酸磷酸鹽/一元酸磷酸鹽對所構成。

當本發明方法施用於來自尿素合成工廠的含氨氣體流時，離開階段 (a) 的含銨鹽水溶液中也含有尿素和微量的甲醛。

離開本發明方法階段(a)之氣體流實質上為無氨的氣體流。這種離開階段(a)的氣體流實質上是由純空氣或其它惰性氣體(例如氮氣)所構成。如果在階段(a)中所處理的氣體流是來自尿素合成方法，例如，離開相同階段(a)的氣體流通常具有的氨含量為10到25毫克/立方公尺空氣且具有的尿素含量為5到30毫克/立方公尺空氣。如果純化的氣體流是由空氣或氮氣所構成，只要能符合現行環境法令，它可以不須進一步處理就排放至大氣中。

在本發明方法的階段(b)中，將來自階段(a)的含銨鹽水溶液在溫度為50到250°C且絕對壓力為50 KPa到4 MPa的條件下進行疏水性薄膜蒸餾(MD)，形成再生沖洗液，亦即實質上無氨，以及含氨的氣體流，其已以蒸氣的形式通過微孔薄膜。此氣體流也含有蒸氣形態的水。

如果進料至階段(a)的氣體流係來自尿素合成工廠的清洗流，離開階段(b)的氣體流以同時含有CO₂為較佳。

在階段(b)中，隨著中性氨的形成，也會因所施加的處理條件而一起發生緩衝溶液共軛酸鹼對的平衡偏移，其中氨係以氣體形態穿過薄膜的孔洞而被釋出。

在此非限制性的例子中，其中在階段(a)使用的是水性沖洗液，其係由含有H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻共軛酸鹼對的緩衝溶液所構成，在階段(b)發生了下列反應(1)：



其中“能量”乙詞係代表供應至在階段(b)接受薄膜蒸餾之含銨鹽溶液的總能量，該能量係由溫度、壓力、電磁波照射等操作條件來決定，其促使平衡朝著形成二元酸磷酸根

離子和自由氨的方向偏移。

階段(b)的操作條件係由此技術領域的專家來選擇，以確保反應(1)的平衡偏移係朝向形成氣態自由氨。

由水溶液中的磷和銨離子平衡偏移所獲得之自由氨將在本方法的壓力和溫度條件下依照相平衡朝向氣相移動，並且被分離成氣體流。

階段(b)較佳係藉由加熱薄膜蒸餾單位的方式來進行，以利於達到所需之溫度及移除氨氣。

在階段(b)所選擇的溫度和壓力條件必須能導致再生沖洗液和含氨氣體流的形成。特別是，操作條件必須能獲致氣體氨的釋放。

如果回收氨的氣體流並未含有尿素，則階段(b)較佳是在溫度為 100 至 140°C 及絕對壓力為大氣壓至約 200 KPa 的條件下進行。

如果進料至階段(a)的氣體流也含有尿素（例如來自尿素合成工廠的清洗流），則階段(b)較佳是在溫度為 100 至 200°C，更佳為 130 至 180°C，及絕對壓力為大氣壓至約 2 MPa，較佳為 0.15 至 1.5 MPa 的條件下進行。

在本發明的一個較佳具體實施例中，係在約 0.3 MPa 及溫度約 150°C 的條件下進行同時含有尿素之水溶液的薄膜蒸餾，可以獲得包含含 NH_3 、 H_2O 和 CO_2 的氣體流，其特徵在於氨的濃度為 5 至 35 重量%，更佳為 10 至 25 重量%。

在階段(b)中，於薄膜一側流動(蒸氣側)之含氨氣體流的壓力數值必須維持在低於或等於在相反側流動(液體側)

之被處理溶液的壓力。此外，液體側和蒸氣側之間的壓力差必須低於孔洞的濕潤壓力，以避免液相中的溶劑(水)穿越薄膜的孔洞，並且使其後續與含氨氣體流混合。孔洞的濕潤壓力是會變動的，其係由薄膜的結構特性及形成薄膜本身的材料種類來決定。

這種微孔薄膜蒸餾方法較佳係藉由含有任何形式疏水性微孔薄膜，如中空纖維、扁平薄膜、螺旋纏繞薄膜等，的 MC 裝置來進行。

這種微孔薄膜蒸餾方法較佳是藉由自行汽提（亦即沒有外加輸送流）來進行。爲了提取更多的 NH_3 ，可以使用氣體或液體流來做爲輸送流，所維持的壓力係接近含銨鹽溶液(進料流)的壓力。雖然，在這個例子中，輸送流較佳爲水蒸氣流，它也可以是 CO_2 或其它惰性氣體流，或者是液體體(例如水)，只要能確保上述的壓力條件即可。

爲了本發明之目的而使用之薄膜通常是由疏水性聚合物材料所構成，例如氟化聚合物和共聚物，如聚四氟乙烯 (PTFE)、聚偏二氟乙烯或 Nafion®；高結晶度的某些聚烯烴，如同排聚丙烯、聚丙烯腈、聚砜。這些材料提供了高的耐熱性(可高達 220-250°C)、耐化學性及機械性。這些薄膜所可承受的最大壓力差約爲 100 kPa。此類薄膜已有模組化 MC 裝置形式的市售商品。

在本發明方法中，MC 裝置的加熱較佳係藉由照射具有微波範圍之頻率的電磁輻射來進行。爲此目的，可以使用本領域技術狀態已知的微波生成裝置。使用微波的優點是可以使液相中的水、氨和其它極性分子被選擇性地加熱，

避免明顯加熱蒸氣形式的分子。這可使得熱能供應至進料流，有利於氣態氨和(也許)CO₂後續穿透此薄膜。

此外，使用微波也可避免薄膜的孔洞被弄濕。由於在被處理溶液流動的薄膜側有過壓的情形，使得孔洞會發生溢流的情形，藉由微波選擇性的加熱液態水分子，可使得已滲入孔洞內的液態水蒸發，因而可以原位再生薄膜，不會打斷設備的運作，並且避免施加反壓。

此外，研究發現：利用微波加熱液體還有其它的優點，其有利於氨在可能之輸送氣體中分散，而不會造成不好的加熱及增加耗能。

爲了藉由照射微波的方式來供應熱量，所使用 MC 裝置的外殼必須是由可穿透微波的材料所構成，例如 PTFE、玻璃、派熱司玻璃(Pyrex)等材料。

以微波進行加熱不只是因爲其易於施加，也是因爲其能夠準確的調控施加到薄膜蒸餾裝置上的熱能。此外，具有約 70%能源轉換效率(由電能轉換成微波)的微波加熱裝置可獲得更高之氨回收方法的整體能量產率。

階段(b)的薄膜蒸餾送回了下列產物：再生沖洗液，較佳係具有 5 至 6.5 的 pH 值，以及衍生自尿素水解的含氨和(也許)CO₂之氣體流。

再生水性沖洗液接著被用來進一步減少本發明方法階段(a)起始氣體流中的氨，亦即，它在回收內含於其中的熱量和/或濃縮物(例如藉由在真空下進行蒸發)之後，被回收(階段 c)至所謂的洗滌器階段。在被回收到階段(a)之前，再生水性沖洗液可能需要添加水和酸或緩衝溶液，以

維持所需的濃度和 pH 值(補充溶液)。

內含在離開階段(b)之氣體流中的氨可以不同的方式來使用。在上述方法的一個較佳具體實施例中，來自微量尿素水解之含 NH_3 、 H_2O 和(也許) CO_2 的氣體流，離開階段(b)，將被回收至尿素合成方法。或者是，可以將上述氣體流送至氨的合成方法。在兩個例子中，在送到這些工廠之前，含氨氣體流可以選擇性地藉由適當的熱交換器回收其中所含的熱量。這種離開階段(b)之含氨氣體流也可以被冷凝，以形成氨的水溶液，其可回收至其它工業方法。

在一個較佳具體實施例中，其在階段(a)中使用之沖洗液是由共軛酸鹼對為 $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ 的緩衝溶液所構成，這種來自階段(a)並且被送至薄膜蒸餾的 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 和 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 之溶液具有的 NH_4^+ 離子濃度為 3 至 12 重量%。

在一個具體實施例中，用於蒸餾之 MC 裝置送回了下列主要產物：

— 再生水性沖洗液，其係由含有 H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 的緩衝溶液所構成，數量為 20 到 40 重量%，較佳為 30 至 35 重量%，其在添加可能需要數量的水和補充溶液之後，被回收至所謂的洗滌階段；

— 氣體流，其含有 5 至 35 重量%，較佳為 15 至 25 重量%的氨。

因此，本發明之改良方法可以回收氣體流中所含的污染產物，如氨和尿素，而能夠獲得容許濃縮的氨溶液。這些溶液在被回收至其它工業方法(例如尿素合成)之前並不需要特殊的熱處理。因此，這種方法具有高的能源效率

此外，本發明方法還具有以下衍生自使用薄膜蒸餾的優點：

- 即使是稀釋溶液也具有高的氨分離效率，這是因為界面是由薄膜的孔洞所構成，它不會隨著輸送流和進料流之流動情況的變化而改變；
- 不會形成乳濁液，因為在流體之間沒有分散現象；
- 接觸的流體不需具有不同的密度；
- 薄膜蒸餾方法的放大程序相當簡易，當要提高被處理進料流的體積時，相當於線性增加模組(MC裝置)的數目；
- 不會有部分的被再生溶液或者是被再生送入含氨氣體流的霧沫(entrainment)被送入尿素工廠：這可避免尿素工廠的製程流被相同方法中的不相關物質污染；
- 沒有移動式的機械零件會磨損或可能斷裂；
- 降低蒸餾所需設備的負擔。

此外，關於可用於本發明氨回收方法之技術領域已知的薄膜蒸餾方法，其具有能夠在實質上無鹼性溶液的環境下進行的優點，結果能夠減少鹼化化合物的消耗。

本發明方法亦具有高的能源效率，因為其偏好使用微波來加熱薄膜蒸餾裝置。

如果將本發明方法應用於自含有尿素的氣流體回收氨，則還會發現實質上可能去除所有尿素的另一項優點：事

實上，在階段(b)的溫度和壓力條件會引起一部分尿素產生水解，而剩下的部分則被回送至階段(a)，它不會分散在環境中。

本發明方法的一個較佳具體實施例已說明於所附的第 1 圖，其概要性地描繪出離開尿素合成方法製粒或造粒區段之清洗氣體流的處理步驟。

對於完整了解系統化方法較不重要的功能性細節，如泵、閥和其它設備項目，並未呈現於上述第 1 圖中。此方法(本發明標的)不應被視為侷限於附圖所描述之內容，其僅具有單純的說明功能。

此外，爲了簡化本描述內容，“液態”乙詞被無差別的用於由單一液相或是混合液-氣相所構成之液流或是混合物。“氣態”乙詞則被用於實質上不含液相之氣流或是混合物。

第 1 圖中所示之概略圖圖示了製粒或造粒區段 P、經由管線 1 連接到水沖洗區段 A，其可能來自於尿素工廠並且含有氨和尿素等雜質。區段 A 包括水入口管線 2、出口管線 3，並且經由管線 4 連接到洗滌器區段 S。洗滌器區段 S 則包含入口管線 5a、空氣出口管線 6 和依序經由管線 7 與收集槽 SA 連接。收集槽 SA 是經由管線 5 和 5a 與洗滌器 S 連接，並且經由管線 10a 與熱交換器 SC 連接。熱交換器 SC 依序再經由管線 10b 與薄膜蒸餾單元 MD 連接，其包含以微孔薄膜爲基礎的 MC 裝置(在第 1 圖中並未顯示)。MD 單元係藉由管線 16 和 16a 以及 5a 與洗滌器 S 連接。MD 單元也包含一個蒸氣的出口管線 18，該蒸氣含有藉由

本發明方法自清洗氣體流回收的氨。

參考第 1 圖，本發明方法的一種可能的具體實施例將敘述於下文中，但這項敘述內容並不是要限縮本發明本身的整體範疇。

由製粒或造粒區段 P 經由管線 1 而送出的氣體流係由受到氨(約 50-250 毫克/ Nm^3 空氣)、尿素(約 100-200 毫克/ Nm^3 空氣)和微量甲醛污染的空氣所構成。這個氣體流被送至水沖洗區段 A。區段 A 具有兩個進料流，一個進料流是由水所構成，其係經由管線 2 進料；另一個進料流則是經由管線 1，來自區段 P 的清洗氣體流。在水沖洗區段 A 出口處的氣體流，經由管線 4，係由空氣、氨、尿素和微量甲醛所構成。因此，在初始氣體流中所含的部分尿素藉由水的沖洗而被去除，並且可以在管線 3 出口處的水溶液中發現。較佳是將其送至尿素合成工廠的真空濃縮區段(圖中未顯示)，以將後者予以回收。

在水沖洗區段 A 出口處的氣體流，經由管線 4，被送到洗滌器 S，在該處以 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 和 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 的酸性水溶液來沖洗，該水溶液所含之磷酸鹽離子的總濃度為 30 至 40 重量%，pH 值為 5 到 6 之間，並且溫度為 30 至 50 $^\circ\text{C}$ ，結果形成了含有實際上純空氣的氣體流，其經由管線 6 釋放至大氣中，以及富含 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 之水溶液，其經由管線 7 進料至收集槽 SA。在水沖洗區段 A 中，使用了大量的沖洗液，其足以使氣體流中的氨含量降低到所需的數值，此數值一般係低於 20 毫克/ m^3 ，並且可能的尿素含量一般係低於 30 毫克/ m^3 。每立方公尺氣體流所使用之沖洗液的體積較佳為

0.5 至 3 升。

也可以不使用水沖洗區段 A，在這種情況下，來自區段 P 的沖洗氣體流 1 將直接送至洗滌器區段 S。

當有出現收集槽 SA 時，可以讓更多體積的沖洗液經由管線 5 和 5a 回收至洗滌器區段 S。因此，此方法可以依照一般帶有回收的操作模式以更濃縮的共軛酸鹼對溶液來進行操作。來自 MD 區段的再生水溶液，在經由管線 21 添加水以補償在洗滌器中和 MD 區段的薄膜蒸餾中所蒸發的水之後，經由管線 16 和 16a 添加至經由管線 5 離開收集槽 SA 的沖洗液中。因而匯流的流 5 和 16a 係藉由管線 5a 回收至洗滌器 S。

有一部分，較佳為洗滌器中所用液流的 0.2 至 5%，含 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 和 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 之酸性水溶液經由管線 10a 和 10b，在熱交換器 SC 中加熱到溫度為 80 至 100°C 之後，自收集槽 SA 送至薄膜蒸餾區段 MD，其係(例如)藉由經由管線 16 離開 MD 區段的液流來進行熱交換(經由管線 16 離開區段 MD 而進入熱交換器 SC 之液流並未顯示於第 1 圖中)。

在 MD 單元中，含 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 和 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 之水溶液係在溫度為 120 至 180°C 及絕對壓力為 0.2 至 1.5 MPa 的條件下處理，形成了含有 NH_3 、 H_2O 和 CO_2 的氣體流，其係經由出口管線 18 移出，並且可以回收送至尿素方法的合成區段或者是送至氨的合成方法中。

MD 區段的薄膜蒸餾單元可由水平排放的圓柱形裝置所構成，其中有一系列由圓柱形疏水性微孔薄膜所構成之管狀元件排列，其末端分別與分散室及收集室相連。被再

生緩衝溶液較佳是通過管狀元件的外側，亦即在殼側的空間內。在這種較佳的情況下，水蒸汽、氨和可能的二氧化碳將經由薄膜釋放至管狀元件的內部空間，接著再於管線 18 的出口處聚集。

殼側緩衝溶液和微孔管內側蒸氣之間的壓力差通常是維持在 40 至 150 kPa，並且在任何情況下皆低於孔隙濕潤的極限，以避免孔洞濕潤的現象。為了對壓力差有更大的容忍度，微孔薄膜可以支撐在能穿透蒸氣的剛性材料之上，其在上述較佳實例中係由一個中空管所構成，其上纏繞著薄膜，如果被再生溶液係通過 MD 單元之設備的管側，它可以是內側含有薄膜的管子。

熱量可以供應至 MD 單元，例如藉由中壓或高壓蒸氣，經由管線 11 送出，其將通過管束或是加熱套管並且經由管線 12 排出、冷凝。然而，更方便的是以適當照射與微孔薄膜接觸溶液的方式來提供熱量，其係藉由產生頻率 2,300 至 2,700 MHz 之微波束的 MO 裝置來進行，較佳為 2,400 至 2,600 MHz。在溶液組成和溫度方面的領域專家可以文獻或是簡單初步掃描測試所提出的吸收特性為基礎，很容易的選擇出最適合被處理溶液中所含極性分子最佳吸收的頻率。在這種情況下，形成裝置的剛性材料（由蒸氣可穿透材料製成之外罩及可能為圓柱形的支撐體）必須由那些可在所使用頻率範圍內被微波穿透之材料中選擇。

MD 區段也可回送再生沖洗液，相對於入口的水溶液，其具有較高含量的二元酸磷酸鹽（但是其 pH 值實質上相同），這是因為 H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 物種的整體濃度高及後續的高緩衝

效應所致。這種溶液被回收送至酸性洗滌器區段 S，經由管線 16、16a 和 5a。如有需要，可將磷酸或磷酸銨添加到這種溶液之中，以補償緩衝溶液可能的損失，例如，在氣體流沖洗階段(a)液態微滴的霧沫。

以下的具體實施例係純粹做為解釋本發明之用，並且不應視為對申請專利範圍的保護範疇加以設限。

【實施方式】

實施例 1

以本發明方法處理來自尿素製造工廠的清洗氣體流〔由受氨(94 毫克/ Nm^3 空氣)、尿素(185 毫克/ Nm^3 空氣)和微量甲醛污染之空氣所構成〕。在工廠於規範條件下運作的情況之下，將 300,000 Nm^3 /小時的上述氣流直接送入洗滌器中，其係以由 pH 值約等於 5.3 之 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 和 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 的緩衝溶液所構成的沖洗液來操作。

因而由洗滌器獲得了下列產物：

— 具有氨濃度約等於 9.4 毫克/立方公尺(洗滌器的減量效率約等於 90%)及尿素濃度約等於 27.8 毫克/ Nm^3 (洗滌器的減量效率約等於 85%)的純化氣體流(300,000 Nm^3 /小時)；

— 607,381 公斤/小時含銨鹽之水溶液流，其係由水(323,944 公斤/小時)、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ 離子(221,129 公斤/小時)、形式為 NH_3 和 NH_4^+ 的氨(52,638 公斤/小時)及尿素(10,120 公斤/小時)所構成。

離開洗滌器的水溶液將接著送入收集槽(SA)，由該處可將具有相同組成的液流連續取出，並且以 $2.34 \text{ m}^3/\text{小時}$ 的流速送至疏水性薄膜蒸餾單元(MD 單元)中，相當於 2831.4 公斤/小時 (溶液的密度為 1210 公斤/m^3)。進入薄膜蒸餾單元之液流，具有的 pH 值等於 5.3，其係由水 (1509.0 公斤/小時)、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ 離子 (1030.1 公斤/小時)、形式為 NH_3 和 NH_4^+ 的氨 (245.2 公斤/小時) 及尿素 (47.1 公斤/小時) 所構成。

MD 單元的溫度維持在 150°C 且壓力維持在 0.3 MPa 。因而在 MD 單元中分離出以下產物：

— 氣體流 (196.6 公斤/小時)，含有氨且具有以下組成

水(蒸汽) = 123.2 公斤/小時

NH_3 = 38.8 公斤/小時

CO_2 = 34.6 公斤/小時

— 再生沖洗液 (2635.6 公斤/小時)，其 pH 值等於 5.3

且具有以下組成

水(蒸汽) = 1385.8 公斤/小時

$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ = 1030.0 公斤/小時

$\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ = 219.8 公斤/小時

將離開 MD 單元之氣體流 $18(38.8 \text{ 公斤/小時})$ 中所含氨的量與進入 MD 單元之液流 (245.2 公斤/小時) 中的銨 (NH_4^+) 含量相比，所觀察到本發明步驟 (b) 的分離效率等於 15.5 重量%的氨。

上述的再生沖洗液被回收送至洗滌器，與來自槽 SA 的溶液流 (605,000 公斤/小時) 整合在一起。為了進行回收，必須將 2123.2 公斤/小時的補充水流添加至再生沖洗液中，以補償在洗滌步驟期間藉由蒸發被純化而轉移到氣體流以及在薄膜蒸餾步驟中蒸發的水量。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

A	水沖洗區段
MD	薄膜蒸餾單元
MO	微波裝置
P	製粒區段
S	洗滌器區段
SA	收集槽
SC	熱交換器
1	管線
2	水入口管線
3	出口管線
4	管線
5	管線
5 a	管線
6	空氣出口管線
7	管線

10 a	管 線
10 b	管 線
11	管 線
12	管 線
16	管 線
16 a	管 線
18	出 口 管 線
21	管 線

發明專利說明書

PD1096080F

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98146672

※申請日：98-12-31

※IPC 分類：

B01D 53/58 (2006.01)

C01C 1/12 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

自氣體流回收氨之方法

PROCESS FOR THE RECOVERY OF AMMONIA FROM A GASEOUS
STREAM

二、中文發明摘要：

本發明係關於自氣體流回收氨之方法，該方法包括以下階段：(a)以 pH 值低於 7.0 的水性沖洗液來沖洗含氨氣體流，形成純化的氣體流和含銨鹽的水溶液；(b)將來自階段(a)的含銨鹽水溶液以疏水性微孔薄膜在溫度為 50 到 250°C 及絕對壓力為 50 KPa 到 4 MPa 的條件下進行蒸餾，形成再生沖洗液和包含 NH₃ 及 H₂O 的氣體流；(c)將該再生沖洗液回收送至階段(a)。本發明亦關於用於進行上述方法之設備。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to a process for the recovery of ammonia contained in a gaseous stream, said process comprising the following phases: (a) subjecting the gaseous stream containing ammonia to a washing with an aqueous washing solution having a pH lower than 7.0, with the formation of a purified gaseous stream and an aqueous solution containing an ammonium salt; (b) subjecting the aqueous solution containing the ammonium salt coming from phase (a) to a distillation process with a hydrophobic microporous membrane at a temperature ranging from 50 to 250°C and a pressure ranging from 50 KPa to 4 MPa absolute with the formation of a regenerated washing solution and a gaseous stream comprising NH_3 and H_2O ; (c) recycling said regenerated washing solution to phase (a). The present invention also relates to the equipment for carrying out the above process.

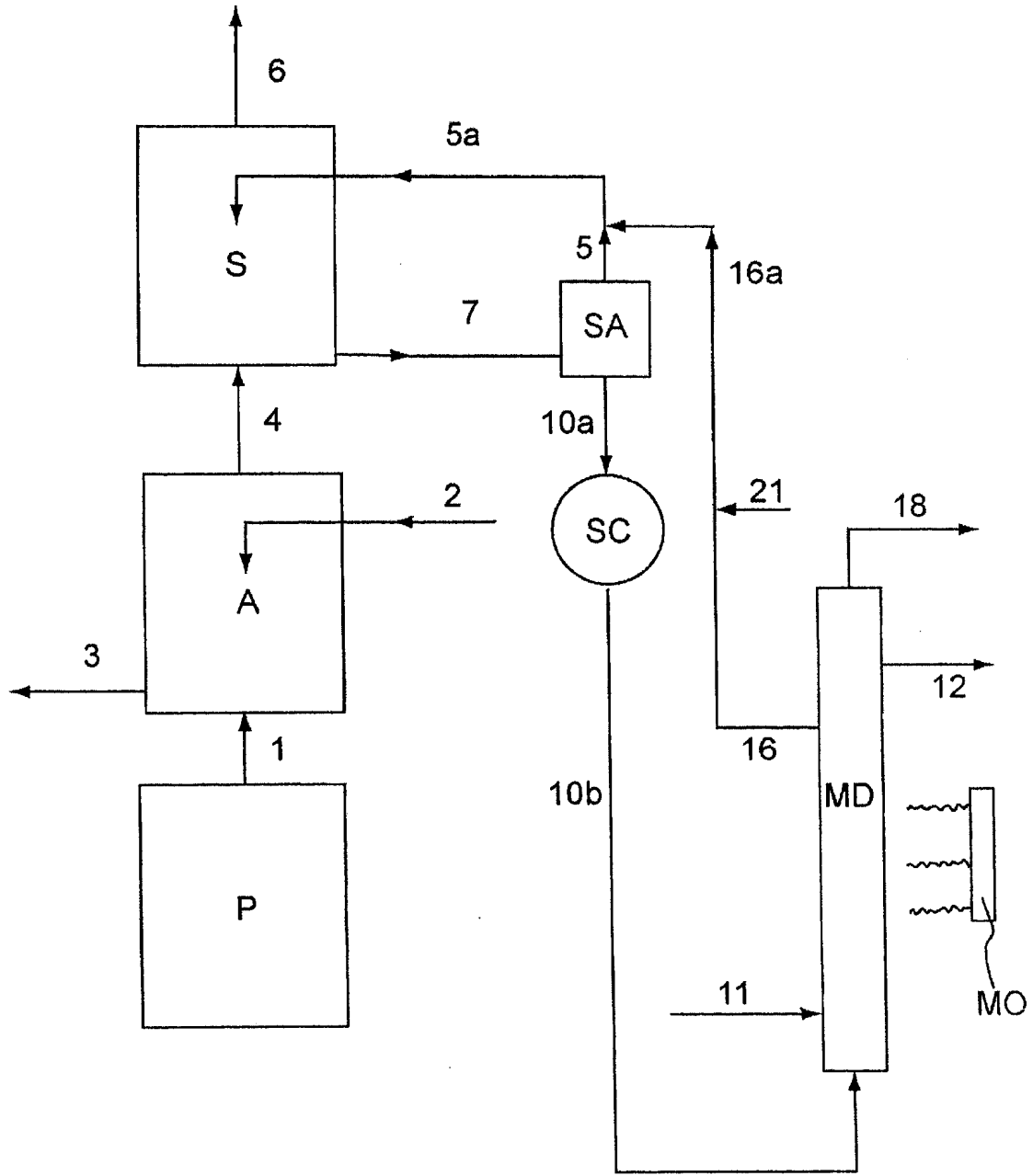
七、申請專利範圍：

1. 一種自氣體流回收氨之方法，該方法包括以下階段：
 - (a) 以 pH 值低於 7.0 的水性沖洗液來沖洗含氨氣體流，形成純化的氣體流和含銨鹽的水溶液；
 - (b) 將來自階段 (a) 的含銨鹽水溶液以疏水性微孔薄膜在溫度為 50 到 250℃ 及絕對壓力為 50 KPa 到 4 MPa 的條件下進行蒸餾，形成再生沖洗液和包含 NH₃ 及 H₂O 的氣體流；
 - (c) 將該再生沖洗液回收送至階段 (a)。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中階段 (a) 係在 pH 值為 5 至 6.5 的範圍內進行。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中進料至階段 (a) 的氣體流為來自尿素合成方法的清洗氣體流，較佳是來自固化區段，甚至於更佳是來自尿素的造粒 (granulation) 或製粒 (prilling) 區段。
4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該清洗氣體流係由被氨 (大約 50 ÷ 250 mg/Nm³ 空氣)、尿素 (大約 30 ÷ 200 mg/Nm³ 空氣) 以及微量甲醛污染的空氣所構成。
5. 如申請專利範圍第 3 或 4 項之方法，其中該清洗氣體流的溫度為約 45-100℃，並且接受水的初步沖洗。
6. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之方法，其中階段 (a) 所使用之水性沖洗液為一種緩衝溶液，其係由衍生自酞酸、草酸、磷酸、檸檬酸、丙烯基-和烷基-磷酸的共軛酸鹼對所構成。
7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該緩衝溶液具有的

- pH 值在 5 至 6.5 的範圍內，並且共軛酸鹼對的總莫耳濃度為 0.5 M 至 5 M，較佳為 1 M 至 4 M。
8. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該緩衝溶液係由 $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ 對所組成，其中 $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ 物種的總濃度為 20 至 40 重量%，較佳為 30 至 35 重量%。
 9. 如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之方法，其中進料至階段 (a) 的氣體流不含尿素，階段 (b) 係在溫度為 100 到 140°C 及絕對壓力為大氣壓到 0.2 MPa 的條件下進行。
 10. 如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之方法，其中進料至階段 (a) 的氣體流也包含尿素，階段 (b) 係在溫度為 100 到 200°C，較佳為 130 到 180°C，及絕對壓力為大氣壓到 2 MPa，較佳為 0.15 至 1.5 MPa 的條件下進行。
 11. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中階段 (b) 係在約 0.3 MPa 及溫度約 150°C 的條件下進行，形成包含 NH_3 、 H_2O 及 CO_2 的氣體流，其中氨的濃度為 5 至 35 重量%，較佳為 10 至 25%。
 12. 如前述申請專利範圍任一項之方法，其中在階段 (a) 形成之該純化氣體流被釋放至大氣。
 13. 如前述申請專利範圍任一項之方法，其中在階段 (a) 形成之該純化氣體流係由空氣或是另一種具有氨含量為 10 到 25 mg/Nm^3 空氣 及可能具有的尿素含量為 5 到 30 mg/Nm^3 空氣 之惰性氣體所構成。
 14. 如前述申請專利範圍任一項之方法，其中在階段 (b) 形成之含有 NH_3 和 H_2O 之該氣體流被回收送至尿素的合成方法或是氨的合成方法中。

15. 如前述申請專利範圍任一項之方法，其中階段(b)係藉由電磁波，較佳為微波，供應熱量至階段(b)的方式來進行。
16. 如前述申請專利範圍任一項之方法，其中將維持要求濃度及 pH 值所需數量的水或酸添加至來自階段(b)之再生水性沖洗液。
17. 如前述申請專利範圍任一項之方法，其中在階段(b)的疏水性薄膜蒸餾方法中，使用了額外的輸送流，較佳為水蒸汽流。
18. 一種用於進行如申請專利範圍第 1 項之方法的設備，其中其包含：
 - 沖洗單元(洗滌器)，含氨氣體流係置於其中而與水性沖洗液接觸，
 - 具有疏水性微孔薄膜之蒸餾單元，其係用來蒸餾含鉍鹽的水流，形成包含氨和 H₂O 的氣體流以及再生沖洗液，該蒸餾單元係與沖洗單元連接，由該處接收鉍鹽的水流。
19. 如申請專利範圍第 18 項之設備，還包含薄膜蒸餾單元的加熱工具，其係由微波產生裝置所構成。

八、圖式：



第 1 圖

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

上述的再生沖洗液被回收送至洗滌器，與來自槽 SA 的溶液流 (605,000 公斤/小時) 整合在一起。為了進行回收，必須將 2123.2 公斤/小時的補充水流添加至再生沖洗液中，以補償在洗滌步驟期間藉由蒸發被純化而轉移到氣體流以及在薄膜蒸餾步驟中蒸發的水量。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係概要性描繪離開尿素合成方法製粒或造粒區段之清洗氣體流的處理步驟。

【主要元件符號說明】

A	水沖洗區段
MD	薄膜蒸餾單元
MO	微波裝置
P	製粒區段
S	洗滌器區段
SA	收集槽
SC	熱交換器
1	管線
2	水入口管線
3	出口管線
4	管線
5	管線
5a	管線
6	空氣出口管線

7	管線
10 a	管線
10 b	管線
11	管線
12	管線
16	管線
16 a	管線
18	出口管線
21	管線