



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono 06.VIII.1965 (P 110 379)

Pierwszeństwo 07.VIII.1964 Włochy

Opublikowano 15.II.1968

KI 12 k, 1/12

MKF C 01 c

1/12

UKD

Właściciel patentu: SNAM S.p.A., Mediolan (Włochy)

**Sposób oddzielania amoniaku wytworzonego na drodze syntezy
z wodoru i azotu**

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób oddzielania amoniaku z gazów wychodzących z instalacji do syntezy amoniaku z wodoru i azotu. Silnie wzrastające zapotrzebowanie na amoniak syntetyczny dla potrzeb przemysłowych i rolniczych powoduje instalowanie nowych wytwórni o coraz to większej wydajności.

Z dotychczasowego stanu techniki wiadomo, że synteza amoniaku prowadzona jest w wysokich temperaturach i przy wysokich ciśnieniach (400—500°C i 250—600 atm), co wymaga stosowania reaktorów o specjalnej konstrukcji, wymienników ciepła, oraz sprężarek tłokowych przystosowanych do sprężania syntezowanej mieszaniny gazów.

Ograniczona wydajność sprężarek tłokowych stanowi poważną przeszkodę przy budowie zakładów produkcyjnych o dużej przepływności ponieważ wymaga ustawienia kilku sprężarek a tym samym poważnych kosztów inwestycyjnych.

Budowa instalacji zdolnych do dziennej produkcji 800—2000 ton amoniaku, wymaga stosowania sprężarek odśrodkowych, mogących zapewnić tak wielką wydajność. Jednak maksymalne ciśnienie osiągalne obecnie w sprężarkach odśrodkowych wynosi około 200 atm, wobec czego obecnie koncentruje się uwagę na instalacjach do syntezy amoniaku pracujących w ramach tych ciśnień.

Rozwiązania aparaturowe i technologiczne związane z instalacją niskociśnieniową do syntezy są

2 znacznie prostsze, a koszt inwestycyjny mniejszy, ale jednocześnie wytłania się tu zagadnienie oddzielania amoniaku wytworzonego pod małym ciśnieniem od nieprzereagowanego wodoru i azotu.

5 W konwencjonalnej aparaturze wysokociśnieniowej, oddzielanie amoniaku następuje przez oziębienie do temperatury —15 do —30°C, w zależności od ciśnienia, przy czym z gazów wylotowych otrzymuje się 2—5% amoniaku.

10 Przy stosowaniu niższych ciśnień byłyby potrzebne dużo niższe temperatury wymagające kosztownej i skomplikowanej instalacji, oziębiającej mieszaninę produktów reakcji do około —30°C dla otrzymania z gazów wylotowych 2—3% amoniaku.

15 W związku z mniejszą wydajnością pojemnościową instalacji niskociśnieniowej w porównaniu z instalacją wysokociśnieniową, bardzo ważne staje się zagadnienie możliwie najbardziej wydajnego oddzielania amoniaku.

20 Produkty reakcji otrzymywane z urządzeń niskociśnieniowej syntezy amoniaku zawierają jednak przeważnie 9—12% amoniaku w stosunku wagowym. Częstkowe ciśnienie amoniaku jest więc poważnie zredukowane i należy całe ciepło kondensacji amoniaku odebrać w instalacji chłodniczej, w której temperatura osiągalna przy chłodzeniu wodnym nie wystarcza do skraplania amoniaku przy tak niskim ciśnieniu cząstkowym. W tych warunkach instalacja nisko-ciśnieniowa do odzysku

amoniaku przez oziębianie wymagałaby dużych nakładów i byłaby kosztowna w eksploatacji.

Dawniej prowadzono syntezę amoniaku przy małych ciśnieniach, a to ze względu na brak rozwiązań pewnych zagadnień związanych z techniką wysokich ciśnień. W procesach tych oddzielanie amoniaku z produktów reakcji przeprowadzano przez absorpcję amoniaku w wodzie lub kilkustopniową jego absorpcję w roztworach wodnych amoniaku o malejącym stężeniu z pozostawieniem znikomej zawartości amoniaku w gazach wylotowych. Metoda ta miała jednak tę poważną niedogodność, że w gazach wylotowych przeznaczonych do zawracania znajdowała się wilgoć zatrzymująca katalizator, wprowadzanie natomiast systemu osuszającego gazy przeznaczone do zawracania było połączone z trudnymi zagadnieniami technicznymi powodującymi dodatkowe nakłady inwestycyjne i dodatkowe koszty eksploatacji.

Znane są metody usuwania wilgoci z gazów przeznaczonych do zawracania, przez świadomy dodatek do nich małych ilości amoniaku, oraz wykroplenie z nich wody i amoniaku w postaci wody amoniakalnej. Metoda ta wymaga jednak kłopotliwej operacji, a mianowicie bardzo ścisłego dozowania wprowadzonego amoniaku.

Przedmiotem wynalazku jest sposób oddzielania amoniaku wytworzonego w instalacjach średnio i niskociśnieniowej syntezy amoniaku, który nie wymaga stosowania kosztownych urządzeń chłodniczych i eliminuje niedogodności sposobów dotychczasowych.

Sposobem według wynalazku oddzielanie amoniaku wytworzonego na drodze syntezy z azotu i wodoru pod ciśnieniem 100—250 atmosfer, korzystnie 130—200 atmosfer prowadzi się przez dwustopniową absorpcję amoniaku w roztworach wodnych amoniaku o malejącym stężeniu, w taki sposób, ażeby część amoniaku zawarta w gazie nie uległa absorpcji i żeby mokry gaz poabsorpcyjny zawierał oprócz wodoru również amoniak, w ilości 25—50% wagowych w stosunku do zawartej w nim wody.

Gaz poabsorpcyjny zawierający 0,2—1%, korzystnie mniej niż 0,6% wagowych amoniaku i wody osusza się przez wykroplenie z niego w temperaturze —20° do —30°C wody i amoniaku w postaci wody amoniakalnej. Absorpcję amoniaku prowadzi się pod ciśnieniem odpowiadającym ciśnieniu syntezy, przy czym w pierwszym stopniu absorbuje się go w wodnym roztworze amoniaku zawierającym 15—40% amoniaku w stosunku wagowym, a w drugim stopniu w rozcieńczonym roztworze zawierającym 1—10% amoniaku w stosunku wagowym.

Pozostałe gazy zawierają jeszcze amoniak w znikomej ilości 0,05—0,2% wagowych i w tym stanie zawraca się je do syntezy.

Otrzymanym z absorberów roztworem amoniaku zawierającym 40—75% wagowych amoniaku zasila się działy destylacji i rektyfikacji pracujące pod ciśnieniem 15—30 atm, z których otrzymuje się zasadniczo bezwodny amoniak, roztwór zawierający 15—40% wagowych amoniaku oraz roztwór zawierający 1—10% wagowych amoniaku.

Na rysunku uwidoczniono schematycznie i przykładowo rozwiązanie urządzenia do wykonywania sposobu według wynalazku.

Reaktor 1 zasila się przez przewód 2 świeżymi gazami do syntezy i przez przewód 3 gazami zawracanymi do syntezy. Mieszaninę gazów i produktów reakcji przesyła się przewodem 4 do absorpcyjnego układu 5 składającego się z dwóch części 6 i 7 z których do pierwszej części 6 doprowadza się przewodem 8 roztwór absorpcyjny, zawierający 15—40% wagowych amoniaku, a do drugiej części 7 przez przewód 9 roztwór absorpcyjny zawierający 1—10% wagowych amoniaku.

Z absorpcyjnego układu 5 pracującego pod tym samym ciśnieniem co reaktor 1 (130—200 atm lub ponad 200 atm) i w temperaturze 0—100°C wychodzi przewodem 10 mieszanina gazowa wodoru i azotu, zawierająca poza tym wodę i amoniak w ilości 0,2—1% wagowych do wymiennika ciepła 11 i do układu chłodzącego 12 gdzie zostaje oziębiona do temperatury —20 do —30°C. Skondensowane pary roztworu amoniakalnego zostają oddzielone w separatorze 13 od oziębionych gazów i roztwór ten zostaje odprowadzony przewodem 14 do zmieszania z drugim roztworem amoniakalnym wprowadzonym przewodem 15 z części 6 układu absorpcyjnego. Oczyszczony gaz z separatora 13 przechodzi przewodem 3 do reaktora 1.

Wzbogacony w amoniak roztwór z układu 5 przechodzi przewodem 15 do układu 16, przez który przepływa przewodem 17 roztwór amoniaku poddawany wzbogaceniu w części 6 układu 5, przy czym ciśnienie tego ostatniego roztworu zostaje podwyższone do ciśnienia panującego w układzie 5.

Wzbogacony roztwór amoniakalny zawierający 40—75% wagowych amoniaku przechodzi z układu 16 przewodem 18 do wymiennika ciepła 19, a następnie przewodem 20 do kolumny 21 destylacyjno-rektyfikacyjnej. W kolumnie 21, pracującej pod ciśnieniem 15—30 atm, odpędza się amoniak aż do uzyskania roztworu o zawartości 15—40% wagowych amoniaku po czym roztwór ten odprowadza się do absorpcji przewodem 22. Kolumnę 21 ogrzewa się za pomocą węzownicy grzejnej 23 zasilanej parą pod niskim ciśnieniem.

W górze kolumny 21 wydziela się faza gazowa składająca się głównie z amoniaku. Amoniak ten zostaje skroplony w skraplaczu 24 skąd część jego zawraca się do kolumny 21, a część odprowadza przewodem 25 na zewnątrz układu.

Część roztworu wprowadzonego do kolumny 21 przewodem 20 przepływa szczeliną 26 do kolumny 27, gdzie podlega destylacji aż do osiągnięcia zawartości 1—10% wagowych amoniaku. Wydzielająca się faza gazowa wznosi się w kolumnie do góry, przechodzi przez szczelinę 26 i wchodzi do kolumny 21.

Ciepło doprowadza się do kolumny 27 za pomocą wymiennika 28 zasilanego parą pod niskim ciśnieniem. Słabo amoniakalny roztwór wychodzący wylotem 29 przepływa przez oziębiające urządzenie 30, pompę 31, oraz przewód 9 do absorpcyjnej części 7 układu 5.

Roztwór amoniakalny zawierający 15—40% wagowych amoniaku wypływający przewodem 22 przechodzi przez wymiennik 19 i następnie przewodem 17 do aparatu 32, gdzie zostaje oziębiony i przetłoczony pod ciśnieniem do układu 16, a w końcu wprowadzony przewodem 8 do części 6 układu absorpcyjnego 5.

Sposób według wynalazku daje wiele korzyści tak z technicznego jak i ekonomicznego punktu widzenia. Praktycznie otrzymuje się pełne oddzielenie amoniaku z produktów syntezy.

Drugą godną podkreślenia zaletą tego sposobu jest zastosowanie stosunkowo tanich urządzeń jakimi są kolumny absorpcyjne i destylacyjne zamiast wielkich i kosztownych układów chłodniczych.

Układ chłodniczy zastosowany w sposobie według wynalazku może mieć wydajność wynoszącą zaledwie 10—15% wydajności wymaganej przy stosowaniu sposobów dotychczasowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oddzielania amoniaku wytworzonego na drodze syntezy wodoru i azotu przy ciśnieniu wynoszącym 100—250 atm, a korzystnie 130—200 atm przez kilkustopniową absorpcję amoniaku w roztworach wodnych amoniaku o malejącym stężeniu, przy czym gazy poabsorpcyjne pozbawia się wody i amoniaku przez

kondensację, **znamienny tym**, że produkty reakcji poddaje się kolejno dwustopniowej selektywnej absorpcji w taki sposób, ażeby część amoniaku zawarta w gazie nie uległa absorpcji i żeby mokry gaz pozaabsorpcyjny zawierał oprócz wodoru i azotu również amoniak w ilości 25—50% wagowych w stosunku do zawartej w gazie wody, po czym gaz ten osusza się przez wykroplenie z niego wody i amoniaku w postaci wody amoniakalnej.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że absorpcję amoniaku w pierwszym stopniu prowadzi się za pomocą wodnego roztworu amoniaku zawierającego 15—40% wagowych amoniaku a w drugim stopniu za pomocą roztworu zawierającego 1—10% wagowych.
3. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że absorpcję prowadzi się pod ciśnieniem odpowiadającym ciśnieniu panującemu w czasie syntezy amoniaku.
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że absorpcję prowadzi się tak, aby gazy wychodzące z układu absorpcyjnego zawierały mniej niż 1% wagowych łącznie amoniaku i wody, korzystnie mniej niż 0,6%.
5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że wodę i amoniak zawarte jeszcze w gazie poabsorpcyjnym kondensuje się przez oziębienie do temperatury —20 do —30°C.

