



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

160 409

Int.Cl.³

3(51) C 01 C 1/12

C 01 B 3/50

MIT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

WP C 01 C/ 2291 734

(22) 13.04.81

(44) 27.07.83

VEB KOMPLETTE CHEMIEANLAGEN DRESDEN, BETRIEB CHEMIEANLAGENBAU, DRESDEN, DRESDEN, DD
 SCHMIDT, KLAUS, DR.-ING.; BALBIG, DIETER, DIPL.-ING.; HUSTIG, GÖTTHARD; LAKENMACHER, BODO; DD;
 siehe (72)
 VEB KOMPLETTE CHEMIEANLAGEN, BFN, BETR. CHEMIEANLAGENBAU, 8016 DRESDEN,
 SCHUMANNSTR. 21

ABTRENNUNG VON AMMONIAK UND WASSERSTOFF AUS GASEN

1) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur komplexen Abtrennung von Ammoniak und Wasserstoff aus den Restgasen der Ammoniaksynthese mittels partieller Kondensation. Das Ziel der Erfindung besteht darin, den Energieaufwand für die Rückverdichtung des abzutrennenden Wasserstoffs zu minimieren, die Flüssigfraktionen (Stickstoff, Methan, Argon, Ammoniak) mit einem minimalen Gehalt an Wasserstoff abzuscheiden und aus den Entspannungsgasen ein Maximum an Ammoniak zu gewinnen. Die Lösung der Aufgabe besteht darin, daß bei druckführendem Wärmeaustausch der einzelnen Fluide das Kreislaufentspannungsgas mehrstufig unter erfolgenden Teilkondensationen auf Drucke entspannt wird, die den Anforderungen der Verdichtungsstufen des Synthesegasverdichters und im Falle der letzten Entspannungsstufe dem Druck des Heizgasnetzes angepaßt sind. Die Lösung besteht weiterhin darin, daß das Produktentspannungsgas I nach vorzunehmender Ammoniakabtrennung mit einem Wasserstoffanteil dem Saugdruck des Synthesegasverdichters und mit seiner Flüssigfraktion dem Druck des Heizgasnetzes angepaßt wird. Fig. 1

Abtrennung von Ammoniak und Wasserstoff aus Gasen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die komplexe Ammoniak- und Wasserstoffrückgewinnung aus den Restgasen der Ammoniaksynthese durch Anwendung der partiellen Kondensation.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es sind Verfahren des Ammoniaksyntheseprozesses bekannt, bei denen das Produktentspannungsgas I entweder als Heizgas verbrannt wird, oder bei denen es auf den Druck des Kreislaufentspannungsgases nachverdichtet wird, um zusammen mit diesem einer Ammoniakauswaschung oder einer Ammoniak Kondensation unter Verwendung eines Fremdkältekreislaufes unterworfen zu werden. Mängel dieser Lösungen sind die stoffwirtschaftlich ungenügende Nutzung des Produktentspannungsgases I bei seiner Verbrennung oder die Nichtausnutzung des Druckes des Kreislaufentspannungsgases sowie der zusätzliche Energieverbrauch für die Fremdkälte. Im britischen Patent 1460 681 wurde vorgeschlagen, den Purge-Gasstrom, der auf einem im Patent nicht beschriebenen Weg von Ammoniak befreit wurde, mittels Drosselentspannung zu kühlen und durch Gegenstromwärmeaustausch und Teilkondensation in Restgas und in eine Wasserstofffraktion zu zerlegen, die zum Synthesereaktor zurückgeführt wird. Dieser Lösung haften die Nachteile an, daß die im Purgegas vorhandene Druckenergie und die dieser proportionale Kälteleistung nicht ausgenutzt wird, daß die erzeugte Wasserstofffraktion zur Saugseite des Synthesegasverdichters geführt und damit zusätzlicher Energieaufwand eintritt.

und die in den Purgegasen enthaltenen Wertstoffe nicht genutzt werden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, den Energieaufwand für die Rückverdichtung der Wasserstofffraktionen aus dem Kreislaufentspannungsgas zu minimieren, die Flüssigfraktionen (Methan, Argon, Stickstoff) mit einem minimalen Anteil an Wasserstoff zu erzeugen, aus allen Entspannungsgasen ein Maximum an Ammoniak abzutrennen und den Wasserstoffanteil des Produktentspannungsgases I einer Wiederverwendung zuzuführen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es ist Aufgabe der Erfindung, die den bekannten Lösungen anhaftenden Mängel zu beseitigen, indem ein die Exergie des Syntheseprozesses besser nutzendes Verfahren zur weitestgehenden Rückgewinnung des Ammoniaks und des Wasserstoffes und Rückführung des Wasserstoffes in den Reaktorkreislauf bei minimalen Energieaufwendungen vorgeschlagen wird.

Erfindungsgemäß läuft das Verfahren so ab, daß das von Ammoniak gereinigte Kreislaufentspannungsgas dreistufig derart entspannt wird, daß der Druck im ersten Abscheider dem Saugdruck der dritten Stufe des Synthesegasverdichters, der Druck im zweiten Abscheider dem Saugdruck der ersten Stufe des Synthesegasverdichters und der Druck im dritten Abscheider dem Druck des Heizgasnetzes der Ammoniaksynthese angepasst sind. Die Wasserstofffraktion aus der zweiten Entspannungsstufe wird zum Teil in die an Ammoniak arme Fraktion des Produktentspannungsgases I und zum Teil in die an Ammoniak arme Fraktion des Produktentspannungsgases II eingespeist, damit in den Prozeßstufen der Ammoniakteilkondensation die erforderlich tiefe Temperatur nahe dem Tripelpunkt des Ammoniaks erreicht wird. Die Wasserstofffraktion der dritten Entspannungsstufe wird gemeinsam mit der Wasserstofffraktion der zweiten Entspannungsstufe bei der Wasserstoffrückgewinnung aus dem Produktentspannungsgas I zur Abkühlung fremder Medien, z. B. Stickstoff in Argonanlagen, genutzt und schließlich in ein geeignetes Heizgasnetz eingespeist. Durch die Entnahme dieses Gases und dadurch, daß es

nicht wieder in den Synthesekreislauf zurückgeführt wird, erfolgt keine Anreicherung an Helium im Synthesekreislauf.

Der Wasserstoff aus den Produktentspannungsgasen, der nicht zur Temperatureinstellung der Ammoniakteilkondensation benötigt wird, wird entweder zur Kühlung bzw. Verflüssigung von Kreislaufstickstoff in nachgeschalteten Argongewinnungsanlagen verwendet oder zur Gegenstromkühlung des Kreislaufentspannungsgases, wobei die Fraktion aus dem zweiten Abscheider zur Saugseite des Synthesegasverdichters geführt wird.

Ausführungsbeispiel

Ein Ausführungsbeispiel wird an Hand der Figur 1 dargestellt: Kreislaufentspannungsgas (KEG) tritt durch eine Leitung 1 in eine Anlage zur komplexen Wasserstoff- und Ammoniakabtrennung ein, wird in einem Wärmeübertrager 9 bis dicht über den Tripelpunkt von Ammoniak abgekühlt und über eine Leitung 2 einem Abscheider 12 zugeführt, in dem die Phasentrennung erfolgt. Die Flüssigphase, das Ammoniak, wird über Leitung 3 entnommen, im Ventil 11 entspannt, durch Leitung 4 dem Wärmeübertrager 9 zugeleitet, wo sie im Gegenstrom zum KEG verdampft und dabei bis dicht an die Eintrittstemperatur des letzteren erwärmt wird, ehe sie über Leitung 5 die Anlage verläßt. Die vom Ammoniak weitgehend befreite Gasphase wird über Leitung 6 dem Abscheider entnommen, im Ventil 10 soweit entspannt, daß damit der Kältebedarf dieses Anlagenteiles gedeckt wird. Danach erfolgt über Leitung 7 im Wärmeübertrager 9 die Erwärmung im Gegenstrom zum KEG bis dicht an dessen Eintrittstemperatur. Durch Leitung 8 wird die erwärmte Gasphase dem Adsorber 13 zur Entfernung des restlichen Ammoniaks zugeführt. Das nunmehr ammoniakfreie KEG tritt über Leitung 14 in den Wärmeübertrager 38, erfährt dort Abkühlung und Teilkondensation, tritt über Leitung 15 aus und wird über Ventil 16 in den Abscheider 17 so entspannt, daß der Druck einer mittleren Stufe des Synthesegasverdichters angepaßt ist. Die wasserstoffreiche Gasphase verläßt den Abscheider über Leitung 28, wird dann im Wärmeübertrager 38 bis dicht an die Eintrittstemperatur des ammoniakbefreiten KEG erwärmt und über Leitung 29 der Anlage entnommen. Die Flüssigphase verläßt den Abscheider 17 durch Leitung 18,

wird über Ventil 19 in den Abscheider 20 so entspannt, daß der Druck dem an der Saugseite des Synthesegasverdichters bestehenden Druck angepaßt ist. Die wasserstoffreiche Gasphase verläßt den Abscheider 20 über Leitung 30, wird sowohl über Ventil 39 und Leitung 40 als auch über Leitung 76, Ventil 77 und Leitung 78 in die von Ammoniak weitgehend gereinigten Produktentspannungsgase, das sind PEG I und Heizgasstrom III, eingeleitet, um für diese Anlagenteile die benötigte Kälteleistung bereitzustellen. Der zur Deckung der vorgenannten erforderlichen Kälteleistung nicht benötigte Anteil der Wasserstofffraktion aus dem Abscheider 20 tritt durch Leitung 31 in den Wärmeübertrager 43 ein und verläßt diesen über die Leitung 32, wobei die Kühlung von Stickstoff oder anderen Medien (z. B. in Argongewinnungsanlagen) erfolgt, die über die Leitungen 41 und 42 den Wärmeübertrager 43 durchströmen. Dieser Anteil der Wasserstofffraktion kann auch durch Leitung 33 dem Wärmeübertrager 38 zugeführt werden und diesen dann erwärmt über Leitung 34 verlassen.

Die Flüssigfraktion aus dem Abscheider 20 gelangt über Leitung 21, Ventil 22, entspannt in den Abscheider 23, um dadurch den Wasserstoffgehalt der Flüssigfraktion zu minimieren. Der Druck im Abscheider 23 wird dem Druck des Heizgasnetzes angepaßt. Die nur noch wenige Zehntel Prozent Wasserstoff enthaltende Flüssigfraktion wird über Leitung 24 entnommen, bezüglich der Menge über Ventil 25 reguliert, über Leitung 26 dem Wärmeübertrager 38 zu- und über Leitung 27 aus diesem abgeführt. Die wasserstoffreiche Phase wird über Leitung 35 entnommen und über Leitung 68 mit der über Leitung 69 ankommenden Wasserstofffraktion gemischt, dann durch Leitung 70 dem Wärmeübertrager 75 zugeführt, in welchem sie gegen Stickstoff oder andere zu kühlende Medien, die über Leitungen 73 und 74 den Wärmeübertrager 75 passieren, angewärmt wird, ehe sie über Leitung 72 austritt. Jedoch kann diese Wasserstofffraktion über Leitung 36 dem Wärmeübertrager 38 zugeführt werden und von dort über Leitung 37 erwärmt entnommen werden.

Produktentspannungsgas I (PEG I) tritt über Leitung 48 in den Wärmeübertrager 54 und somit in die Anlage ein, wird zunächst bis dicht über den Tripelpunkt des Ammoniaks abgekühlt und über Leitung 49 in den Abscheider 47 geleitet. Aus diesem wird Ammoniak durch Leitung 50 flüssig entnommen, über Ventil 51 bis auf

wenige Hundertstel MPa Überdruck entspannt, durch Leitung 52 dem Wärmeübertrager 54 zugeführt, dort im Gegenstrom zum PEG I erwärmt und über Leitung 53 aus der Anlage geführt. Das im Abscheider 47 weitestgehend von Ammoniak befreite PEG I wird über Leitung 44 aus dem Abscheider entnommen, mittels der aus Leitung 40 zugeführten Wasserstofffraktion gering gekühlt und über Leitung 45 dem Wärmeübertrager 54 zugeführt, dort im Gegenstrom zum PEG I bis dicht an dessen Eintrittstemperatur erwärmt und über Leitung 46 dem Adsorber 55 zwecks Entfernung des Rest-Ammoniaks zugeleitet.

Ammoniakfreies PEG I tritt anschließend über Leitung 56 in den Wärmeübertrager 60 ein, wird in demselben gekühlt und partiell kondensiert, um anschließend über Leitung 57 im Abscheider 61 in eine Gas- und eine Flüssigphase getrennt zu werden. Die wasserstoffreiche Gasphase verläßt den Abscheider über Leitung 58, gelangt in den Wärmeübertrager 60, wo sie bis dicht an die Eintrittstemperatur des von Ammoniak befreiten PEG I erwärmt wird und wird durch Leitung 59 aus der Anlage entnommen.

Die flüssige Phase verläßt den Abscheider 61 durch Leitung 62, wird über Ventil 63 in den Abscheider 64 so entspannt, daß der Druck dem Heizgasnetz angepaßt ist. Die nur noch wenige Zehntel Prozent Wasserstoff enthaltende Flüssigfraktion wird über Leitung 65 entnommen, bezüglich der Menge mittels Ventil 71 reguliert, dann über Leitung 66 dem Wärmeübertrager zu- und über Leitung 67 als Heizgas II aus diesem abgeführt.

Die wasserstoffreiche Gasphase gelangt über die Leitung 69 in Leitung 68, wo sie mit der darin strömenden Wasserstofffraktion aus Abscheider 23 gemischt wird.

Ein Produktentspannungsgas II tritt durch die Leitung 86 in die Anlage ein, wird im Wärmeübertrager 88 bis dicht über den Tripelpunkt des Ammoniaks abgekühlt und über Leitung 87 dem Abscheider 81 zugeführt. Daraus wird Ammoniak über Leitung 82 entnommen, über Ventil 83 auf wenige Hundertstel MPa Überdruck entspannt, danach durch Leitung 84 im Wärmeübertrager 88 im Gegenstrom zum PEG II erwärmt und anschließend über Leitung 85 aus der Anlage geführt. Das nur noch Spuren von Ammoniak enthaltende PEG II wird über Leitung 79 aus dem Abscheider 81 entnommen, durch Zuspaltung der Mitteldruck-Wasserstofffraktion aus Leitung 78

geringfügig gekühlt und dem Wärmeübertrager 88 zugeführt. Dort wird es im Gegenstrom zum noch unbehandelten PEG II bis dicht an dessen Eintrittstemperatur erwärmt und dann durch Leitung 80 als Heizgas III aus der Anlage geführt.

Eine Zumischung von Anteilen der Mitteldruck-Wasserstofffraktion in die der Ammoniakabscheidung aus den Produktentspannungsgasen dienenden Anlagenteile kann auch in die Leitungen 49 bzw. 87 vor Eintritt in die Abscheider 47 bzw. 81 erfolgen.

Nachfolgend werden ausgewählte Zustandswerte dargestellt, wobei die Zustandspunkte der Nummerierung in Figur 1 entsprechen.

Erfindungsansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung von Ammoniak und Wasserstoff aus Gasen der Ammoniaksynthese durch partielle Kondensation, ohne Anwendung von Fremdkälte, dadurch gekennzeichnet,

daß das Kreislaufentspannungsgas mit dem Druck der Syntheseschleife oder mit darunter liegendem Druck in einer Kondensationsstufe (9/12) bei ca. 200 K von Ammoniak weitestgehend befreit wird, nach dem NH₃-Abscheider (12) bis höchstens auf einen auf der Saugseite der zweiten oder der dritten Stufe des Synthesegasverdichters herrschenden Druck entspannt wird, wonach die auf bekannte Art durchzuführende adsorptive Feinreinigung von Restammoniak erfolgt, an welche sich eine dreistufige partielle Kondensation dergestalt anschließt, daß vor einem Abscheider (17) der ersten Kondensationsstufe - entsprechend der Druckeinstellung im Verfahrensabschnitt Ammoniakkondensation - die Druckeinstellung auf den der Saugseite der zweiten oder der dritten Stufe des Synthesegasverdichters angepaßten Wert erfolgt und die im ersten Abscheider (17) anfallende Hochdruck-Wasserstofffraktion nach Anwärmung im Wärmeübertrager (38) der Saugseite der zweiten oder der dritten Stufe des Synthesegasverdichters zugeführt wird, hingegen die Flüssigfraktion aus dem Abscheider (17) auf einen der Saugseite der ersten Stufe des Synthesegasverdichters angepaßten Wert entspannt wird,

daß die somit gebildete Mitteldruck-Wasserstofffraktion in einer Teilmenge der Ammoniakkondensationsstufe (54/47) des Produktentspannungsgases I zur Einstellung der Abscheidetemperatur von ca. 200 K der im Abscheider (47) gebildeten ammoniakarmen Fraktion zugespeist wird und mit einer zweiten Teilmenge zur Einstellung der Abscheidetemperatur von ca. 200 K in der Ammoniakkondensationsstufe (88/81) des Produktentspannungsgases II herangezogen wird, und mit einer dritten Teilmenge zur Kühlung von Stickstoff in einer nachgeschalteten Argongewinnungsanlage (43) oder im Wärmeübertrager (38) des Kreislaufentspannungsgasteiles zur Kühlung verwendet wird,

daß die Flüssigfraktion aus der dritten Abscheidestufe (23) im Wärmeübertrager (38) des Kreislaufentspannungsgasteiles aufge-

wärmt und dem Heizgasnetz zugeführt wird, hingegen die Niederdruckwasserstofffraktion dieser Abscheidestufe (23) mit der Niederdruckwasserstofffraktion des Wasserstoffrückgewinnungsteiles der PEG I-Zerlegung vereinigt und zur N_2 -Abkühlung verwendet wird,

daß das in der NH_3 -Kondensationsstufe (54/47) und der nachgeschalteten NH_3 -Restadsorption (55) von NH_3 gereinigte PEG I bei einem dem Saugdruck des Synthesegasverdichters angepaßten Druck in einer ersten Kondensationsstufe (61) teilkondensiert und die dabei anfallende Flüssigphase in einer zweiten Kondensationsstufe (64) auf einem dem Heizgasnetz angepaßten Druck entspannt wird, wobei die Flüssigfraktion aus dieser zweiten Abscheidestufe (64) im Wärmeübertrager (60) des PEG I-Teiles aufgewärmt und dem Heizgasnetz zugeführt wird, hingegen die in der ersten Kondensationsstufe anfallende Wasserstofffraktion im Wärmeübertrager (60) aufgewärmt und der Saugseite des Synthesegasverdichters zugeführt wird,

daß das PEG II in einer Kondensationsstufe (88/81) durch Kondensation des NH_3 weitestgehend von NH_3 gereinigt wird, wobei die erforderliche Temperatur von ca. 200 K durch Zumischung einer Teilmenge der Mitteldruckwasserstofffraktion aus dem Abscheider (20) eingestellt und das von NH_3 gereinigte PEG II dem Heizgasnetz zugeführt wird.

2. Verfahren nach Punkt 1., dadurch gekennzeichnet, daß mit der ammoniakarmen Fraktion aus dem Anlagenteil zur Ammoniakabscheidung (88/81) aus dem Produktentspannungsgas II der Heliumgehalt in der Syntheseschleife konstant gehalten wird.

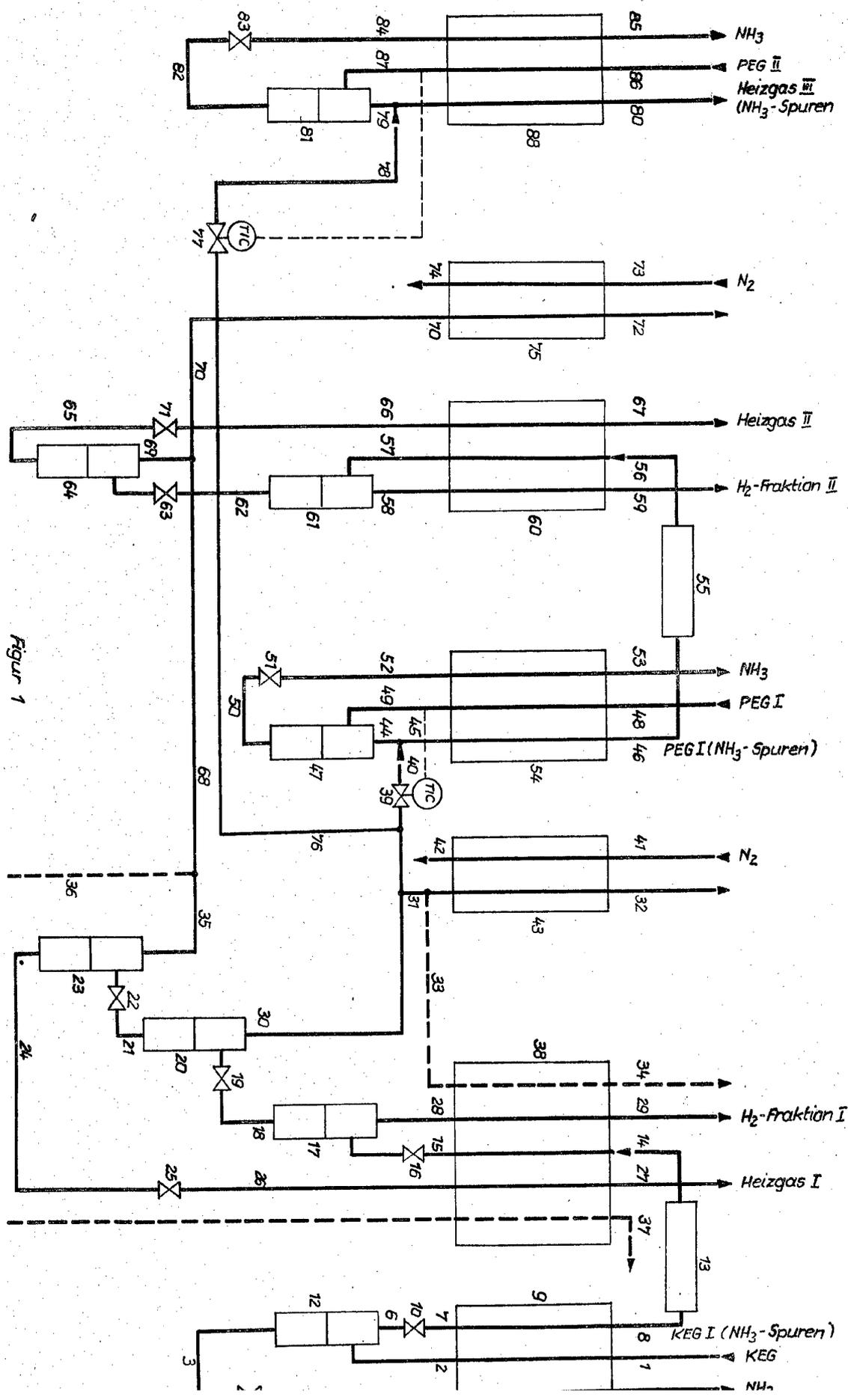
3. Verfahren nach Punkt 1., dadurch gekennzeichnet, daß die Mengen der Mitteldruck- und Niederdruckwasserstofffraktionen, die zur Einstellung der Temperatur in den Abscheidern (47 und 81) der Ammoniak-Kondensationsstufen der Produktentspannungsgase benötigt werden, nach den Temperaturen der jeweiligen in die Abscheider eintretenden Produktentspannungsgase geregelt werden.

4. Verfahren nach den Punkten 1. und 3., dadurch gekennzeichnet,

net, daß die gebildete Mitteldruck-Wasserstofffraktion auf den Anlageneintrittsdruck des Einsatzgases in die Synthese nachverdichtet wird.

5. Verfahren nach den Punkten 1. und 3., dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigfraktionen aus den Abscheidern (23 und 64) anstatt ihrer Abgabe in das Heizgasnetz einer bei- oder nachgeschalteten Argongewinnungsanlage zur vollständigen Rückgewinnung des Argon-, Stickstoff- und Methangehaltes zugeführt werden.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen



Figur 1