



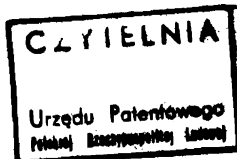
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 16.04.80 (P. 223507)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 13.02.81

Opis patentowy opublikowano: 10.06.1985



Int. Cl.³ C01C 1/10

Twórca wynalazku: Josephus Johannes Petrus Maria Goorden

Uprawniony z patentu: Stamicarbon B.V., Geleen (Holandia)

**Sposób oddzielania amoniaku i dwutlenku węgla
z mieszanin zawierających amoniak, dwutlenek węgla
i wodę**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób oddzielania amoniaku i dwutlenku węgla z mieszanin zawierających amoniak, dwutlenek węgla i wodę, w którym amoniak oddziela się przez rektyfikację w strefie oddzielania amoniaku, pozostałą fazę ciekłą przesyła się do strefy oddzielania dwutlenku węgla, w której gazowy dwutlenek węgla oddziela się przez rektyfikację, a pozostałą fazę ciekłą odprowadza się z dołu tej strefy do strefy desorpcji, w której zasadniczo cały amoniak i dwutlenek węgla, zawarte jeszcze w tej fazie ciekłej, oddziela się jako mieszaninę gazową.

W pewnych procesach chemicznych jako półprodukty uzyskuje się mieszaniny zawierające amoniak i dwutlenek węgla, a czasami również wodę. Tak np. w syntezie melaminy z mocznika uzyskuje się mieszaninę gazową zawierającą oprócz melaminy również amoniak i dwutlenek węgla, w ilości co najmniej 1,7 tony na tonę melaminy. Mieszaniny takie uzyskuje się również przy wytwarzaniu mocznika z amoniaku i dwutlenku węgla, w wyniku rozkładu produktu ubocznego, tj. karbaminianu amonowego, i oddzielania go od wytworzonego mocznika.

W celu efektywnego wykorzystania tego amoniaku i dwutlenku węgla, po oddzieleniu ich od melaminy lub mocznika, np. przez zawracanie ich do procesu syntezy mocznika, w większości przypadków trzeba sprężyć gazy do wyższego ciśnienia. Sprężanie takich mieszanin wymaga specjalnych

2

środków zaradczych, aby zapobiec kondensacji amoniaku i dwutlenku węgla i osadzaniu się wytworzonego dzięki temu stałego karbaminianu amonowego.

5 Z tego względu takie mieszaniny gazowe absorbuje się zazwyczaj w wodzie lub w roztworze wodnym, w wyniku czego tworzy się roztwór karbaminianu amonowego, który można przepompować do reaktora do syntezy mocznika, czasami zatażając go przez desorpcję i powtórna absorpcję pod wyższym ciśnieniem. Wadą takiego sposobu postępowania jest to, że woda zawracana do reaktora do syntezy mocznika wraz z amoniakiem i dwutlenkiem węgla, wywiera niekorzystny wpływ na reakcję syntezy mocznika.

15 Zaproponowano oddzielne usuwanie amoniaku i dwutlenku węgla z ubocznych mieszanin i oddzielne ich zawracanie, aby zapobiec tworzeniu się osadów karbaminianu amonowego. Dwuskładnikowy układ amoniaku i dwutlenku węgla tworzy jednak azeotrop o maksymalnej temperaturze wrzenia, w którym stosunek molowy amoniaku do dwutlenku węgla wynosi około 2:1 i z tego względu nie może być rozdzielony przez prostą destylację. 20 Zjawisko to występuje również w trójskładnikowym układzie amoniaku, dwutlenku węgla i wody. Należy rozumieć, że zastosowane tutaj określenie azeotrop obejmuje również układ trójskładnikowy. Zastosowane również tutaj, w odniesieniu do takiej mieszaniny dwu- lub trójskładnikowej,

określenie „bogata” w odniesieniu do amoniaku dotyczy mieszaniny, z której w przypadku doprowadzenia ciepła będzie się ulatniał zasadniczo czysty gazowy amoniak do momentu, aż pozostała mieszanina osiągnie skład leżący na linii granicznej (określonej poniżej). Z drugiej strony określenie „uboga” w odniesieniu do amoniaku oznacza, że mieszanina nie jest „bogata” w amoniak.

Odwrotnie określenie „bogata” w odniesieniu do dwutlenku węgla dotyczy mieszaniny, z której w przypadku doprowadzenia ciepła będzie się ulatniał zasadniczo czysty dwutlenek węgla. Określenie „uboga” w odniesieniu do dwutlenku węgla oznacza, że mieszanina nie jest „bogata” w dwutlenek węgla.

Fig. 1 przedstawia wykres trójkątny dla trójskładnikowego układu amoniak—dwutlenek węgla—woda pod stałym ciśnieniem. Wykres ten jest podzielony na dwa obszary linią III, określaną w niniejszym opisie jako „linia graniczna”, przedstawiającą skład azeotropu pod stałym ciśnieniem przy różnych stężeniach wody. Linią graniczną nie można przekroczyć przez zastosowanie metod destylacji normalnej lub rektyfikacji.

Tak więc przy rektyfikacji ciekłej mieszaniny bogatej w amoniak, tzn. leżącej w obszarze I na fig. 1, ulatnia się gazowy amoniak do momentu, aż ciecz osiągnie skład leżący na linii granicznej. Przy rektyfikacji mieszaniny bogatej w dwutlenek węgla, tzn. leżącej w obszarze II na fig. 1, ulatnia się gazowy dwutlenek węgla do momentu, aż ciecz osiągnie skład odpowiadający linii granicznej.

Jeśli skład ciekłej mieszaniny leży na linii granicznej, to w wyniku dalszej rektyfikacji lub destylacji pod stałym ciśnieniem uzyskuje się mieszaninę gazową wszystkich składników, ale skład pozostałej ciekłej mieszaniny nie opuści linii granicznej. Patrz również P. J. C. Kaasenbrood, Chemical Reaction Engineering, Proceedings of the Fourth European Symposium, Sept. 9—11, 1968, Pergamon Press (1971), strony 317—328.

Zaproponowano różne sposoby obejścia tego azeotropu. Wszystkie one mają na celu rozdzielenie mieszanin amoniaku i dwutlenku węgla na poszczególne składniki. Oddzielne odzyskanie amoniaku jest najistotniejsze, gdyż jest to najcenniejszy składnik.

Pewne z tych metod polegają na selektywnej absorpcji amoniaku lub dwutlenku węgla w cieczy. W holenderskim zgłoszeniu patentowym nr 143 063 opisano np. sposób, według którego amoniak absorbuje się w wodnym roztworze soli amonowej mocnego kwasu, takiej jak azotan amonowy, pod zwiększonym ciśnieniem. Selektywną absorpcję dwutlenku węgla przez przemywanie mieszaniny gazowej wodnym roztworem alkanoloaminy, takiej jak jednoetanoloaminy, przedstawiono w niemieckim opisie patentowym nr 669 314. Wszystkie te metody mają jednak tę wadę, że zaabsorbowany składnik musi być następnie usunięty z absorbentu i oczyszczony.

Zaproponowano ponadto wydzielanie amoniaku i dwutlenku węgla z mieszanin amoniaku, dwutlenku węgla i wody przez oddestylowanie większości amoniaku w pierwszym etapie, a następnie oddesty-

lowanie większości dwutlenku węgla w drugim etapie prowadzonym pod wyższym ciśnieniem w układzie. Określenie „ciśnienie w układzie” oznacza tutaj sumę ciśnień cząstkowych amoniaku, dwutlenku węgla i wody. Sposoby tego typu opisane są w opisach patentowych St. Zjedn. Am. nr 3 112 177 i nr 4 060 591 oraz w brytyjskich opisach patentowych nr 916 945 i nr 1 129 939.

W opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 3 112 177 opisano sposób, według którego pierwszy etap prowadzi się pod ciśnieniem absolutnym w układzie od 100 do 500 kPa, w którym następuje oddzielenie gazowego dwutlenku węgla z mieszaniny amoniaku, dwutlenku węgla i wody, ubogiej w amoniak. Pozostała ciecz odpędza się następnie np. metanem, pod ogólnym ciśnieniem absolutnym 100 kPa.

W wyniku tego następuje obniżenie ciśnienia w układzie i ulatnianie się amoniaku i części dwutlenku węgla, tak, że uzyskuje się mieszaninę metanu, amoniaku i dwutlenku węgla pod ogólnym ciśnieniem absolutnym 100 kPa. W celu usunięcia śladów dwutlenku węgla zawartego w mieszaninie gazowej część mieszaniny skrapla się powodując zaabsorbowanie dwutlenku węgla przez ciekły amoniak.

W opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 4 060 591 opisano sposób wydzielania NH_3 z wodnych mieszanin zawierających również CO_2 i H_2O , według którego mieszaninę najpierw odkwasza się przez odpędzenie CO_2 pod zwiększonym ciśnieniem. Z pozostałej cieczy odpędza się następnie cały NH_3 , CO_2 i H_2O uzyskując mieszaninę gazową, którą przemywa się lub odpędza pod obniżonym ciśnieniem, w stosunku do ciśnienia w etapie odkwaszania, uzyskując gazowy strumień czystego amoniaku.

Podobny proces opisano w brytyjskim opisie patentowym nr 916 945, w którym ciecz amoniakalną odkwasza się pod zwiększonym ciśnieniem w kolumnie, w której z unoszącego się do góry gazu wypłukuje się amoniak zimną wodą, uzyskując gazowy dwutlenek węgla. Pozostała ciecz rozpręża się następnie w kolumnie odpędowej, w której uwalnia się ją od całego amoniaku i dwutlenku węgla. Uzyskaną mieszaninę gazową płucze się lub przemywa całością lub częścią strumienia cieczy amoniakalnej przed jej odkwaszaniem, uzyskując zasadniczo czysty strumień amoniaku.

Według brytyjskiego opisu patentowego nr 1 129 939 mieszaninę gazową składającą się z amoniaku i dwutlenku węgla, bogatą w amoniak, absorbuje się w wodzie lub w roztworze wodnym. Z uzyskanego wodnego roztworu oddestylowuje się amoniak pod ciśnieniem atmosferycznym. Pozostały roztwór poddaje się następnie destylacji frakcjonowanej pod ciśnieniem absolutnym 500 do 2000 kPa, ogrzewając w celu usunięcia dwutlenku węgla.

Te ostatnie procesy oparte są na zasadzie, że zmieniając ciśnienie w układzie amoniaku, dwutlenku węgla i wody można oddzielić amoniak pod niższym ciśnieniem, a dwutlenek węgla pod wyższym ciśnieniem. W tych procesach z „różnicą ciśnień” ciśnienie w układzie w strefie oddzielania dwutlenku węgla powinno być co najmniej dwu-

krotnie większe, niż w strefie oddzielania amoniaku.

Korzystnie stosunek ciśnień w układzie w strefach oddzielania amoniaku i dwutlenku węgla powinien wynosić od około 1:5 do 1:20, jeżeli rozdzielanie ma być przeprowadzone bez zakłóceń.

Procesy z różnicą ciśnień mają jednak tę wadę, że w przypadku, gdy mieszaniny amoniaku i dwutlenku węgla dostępne są pod ciśnieniem przewyższającym 100 kPa, należy je najpierw rozprężyć do 100 kPa. Następnie wydziela się gazowy amoniak posiadający co najwyżej ciśnienie 100 kPa, lub nawet niższe, w przypadku obecności dużych ilości innego gazu. Jeżeli amoniak przeznaczony jest do dalszej przeróbki, np. w procesie syntezy mocznika, należy go najpierw sprężyć do wysokiego ciśnienia. Wymaga to zużycia znacznych ilości energii. Ponadto stężenie dwutlenku węgla w amoniaku należy utrzymywać na bardzo niskim poziomie, aby zapobiec tworzeniu się i osadzaniu stałego karbaminianu amonowego w sprężarce i przewodach wysokiego ciśnienia.

Alternatywny sposób nie wymagający stosowania różnicy ciśnień opisany jest w holenderskim zgłoszeniu patentowym nr 76 12 163. Sposobem opisanym w tym zgłoszeniu można oddzielnie odzyskać amoniak i dwutlenek węgla z ich mieszanin, bez koniecznej różnicy ciśnień, jeśli strumień zawierający amoniak i dwutlenek węgla wprowadzany do strefy oddzielania dwutlenku węgla rozcieńcza się przez dodanie wody w ilości 0,2–6-krotnej, wagowo, w stosunku do ilości amoniaku i dwutlenku węgla, zawartych w strumieniu. Dla uproszczenia ten ostatni proces będzie w niniejszym opisie określany jako „proces z rozcieńczaniem”.

Zgodnie z jednym z rozwiązań procesu z rozcieńczaniem, z mieszaniny amoniaku, dwutlenku węgla i ewentualnie wody, bogatej w amoniak, oddziela się najpierw amoniak zasadniczo nie zawierający dwutlenku węgla i wody, w strefie oddzielania amoniaku. Z pozostałej fazy ciekłej opuszczającej dół strefy oddzielania amoniaku, oddziela się dwutlenek węgla w strefie oddzielania dwutlenku węgla, przy czym fazę ciekłą ze strefy oddzielania amoniaku wprowadzaną do strefy oddzielania dwutlenku węgla rozcieńcza się 0,2–6-krotnie, wagowo, ilością wody.

Zgodnie z innym rozwiązaniem procesu z rozcieńczaniem, z mieszaniny amoniaku, dwutlenku węgla i ewentualnie wody, ubogiej w amoniak, oddziela się najpierw dwutlenek węgla zasadniczo nie zawierający amoniaku i wody, w strefie oddzielania dwutlenku węgla. Wyczerpaną fazę ciekłą z dołu strefy oddzielania dwutlenku węgla wprowadza się do strefy desorpcji, w której ulega desorpcji zasadniczo cały amoniak i dwutlenek węgla, po czym uzyskaną fazę gazową wprowadza się do strefy oddzielania amoniaku.

Z fazy tej w strefie oddzielania amoniaku odzyskuje się amoniak zasadniczo nie zawierający dwutlenku węgla i wody, a uzyskaną fazę ciekłą wprowadza się do strefy oddzielania dwutlenku węgla. Do strefy oddzielania dwutlenku węgla wprowadza się wodę rozcieńczającą w ilości 0,2–6-krotnej,

wagowo, w stosunku do łącznej ilości całkowitej wyjściowej mieszaniny poddawanej rozdzielaniu i wyczerpanej fazy ciekłej ze strefy oddzielania amoniaku wprowadzanej do strefy oddzielania dwutlenku węgla.

Zgodnie z jeszcze innym rozwiązaniem procesu z rozcieńczaniem, w przypadku, gdy mieszanina zawierająca amoniak i dwutlenek węgla, przeznaczona do rozdzielania, zawiera również znaczną ilość wody, może okazać się korzystne wprowadzenie tej mieszaniny najpierw do strefy desorpcji, w której ulegną zdesorbowaniu amoniak i dwutlenek węgla, wprowadzane następnie wraz z częścią pary wodnej do strefy oddzielania amoniaku.

Ze szczytu strefy oddzielania amoniaku uzyskuje się amoniak zasadniczo nie zawierający dwutlenku węgla i pary wodnej, natomiast wyczerpaną fazę ciekłą zawierającą amoniak, dwutlenek węgla i wodę wprowadza się do strefy oddzielania dwutlenku węgla. Do strefy oddzielania dwutlenku węgla wprowadza się również wodę rozcieńczającą w ilości około 0,2–6-krotnej, wagowo, w stosunku do całkowitej ilości wyczerpanej fazy ciekłej ze strefy oddzielania amoniaku wprowadzanej do strefy oddzielania dwutlenku węgla. Ze szczytu strefy oddzielania dwutlenku węgla uzyskuje się dwutlenek węgla zasadniczo nie zawierający amoniaku i wody, natomiast wyczerpaną fazę ciekłą z dołu strefy oddzielania dwutlenku węgla wprowadza się do strefy desorpcji.

Zarówno w procesie z różnicą ciśnień, jak i w procesie z rozcieńczaniem, skład wyczerpanej fazy ciekłej z dna strefy oddzielania amoniaku powinien osiągnąć linię graniczną odpowiadającą składowi azeotropu w panujących warunkach, lub maksymalnie zbliżyć się do niej, aby zwiększyć do maksimum wydajność rozdzielania. Oznacza to, że ilość amoniaku w dalszym ciągu występująca w fazie ciekłej jest znaczna, co jest niepożądane ze względów energetycznych. Amoniak ten negatywnie wpływa na skuteczność oddzielania w strefie oddzielania dwutlenku węgla, do której jest wprowadzany, co z kolei powoduje konieczność dostarczenia znacznych ilości energii do strefy desorpcji.

Celem wynalazku jest opracowanie ulepszonego sposobu wydzielania zasadniczo czystego amoniaku i zasadniczo czystego dwutlenku węgla z ich mieszanin z wodą, pozwalającego na znaczne oszczędności energii.

Zmiany składu strumienia wprowadzanego do strefy oddzielania amoniaku mają duży wpływ na sprawność energetyczną oddzielania. W rezultacie oddzielanie wymaga bardzo czułego układu pomiarowego i regulującego.

Innym celem wynalazku jest opracowanie ulepszonego sposobu wyżej opisanego rodzaju, który jest nieczuły na zmiany składu strumienia wprowadzanego do strefy oddzielania amoniaku.

Sposób według wynalazku polega na tym, że do dolnej części strefy oddzielania amoniaku wprowadza się gazowy dwutlenek węgla lub gazową mieszaninę zawierającą dwutlenek węgla, w takiej ilości, że faza ciekła wydzielająca się w dolnej części strefy oddzielania amoniaku ma skład leżący nie po tej stronie linii granicznej, po której znaj-

duże się obszar bogaty w amoniak. W odniesieniu do fig. 1 należy dodać taką ilość dwutlenku węgla, aby przesunąć skład wyczerpanej fazy ciekłej odprowadzanej ze strefy oddzielania amoniaku z obszaru I do składu leżącego w obszarze II lub na linii granicznej.

Ilość dwutlenku węgla niezbędna do osiągnięcia tego celu równa jest zazwyczaj około 0,01—0,2, a korzystnie 0,02—0,1-krotnej, wagowo, ilości wyczerpanej fazy ciekłej odprowadzanej ze strefy oddzielania amoniaku. Fazę tę wprowadza się następnie do strefy oddzielania dwutlenku węgla. Całkowita ilość fazy gazowej zawierającej dwutlenek węgla, wprowadzanej do dolnej części strefy oddzielania amoniaku, zależy między innymi od pożądanego efektu. Ilość dwutlenku węgla, którą można wprowadzić, ma jednak górną granicę, określoną przez punkt, w którym w kolumnach i na przewodach zaczyna się osadzać stały karbaminian amonowy lub inne stałe związki, co następuje zazwyczaj wówczas, gdy wprowadzi się zbyt dużo dwutlenku węgla.

Przy prowadzeniu znanych procesów rozdzielania w połączeniu ze sposobem według wynalazku zużycie energii staje się znacznie mniejsze, a wydajność i skuteczność rozdzielania staje się rzeczywiście niezrównana na fluktuacje składu mieszaniny wprowadzanej do strefy oddzielania amoniaku. Ponadto przez zastosowanie ulepszonego sposobu według wynalazku można osiągnąć zmniejszenie ilości ciekłych strumieni, które trzeba zawracać poprzez różne strefy rozdzielania.

Fazę gazową zawierającą dwutlenek węgla stanowi korzystnie część odlotowego dwutlenku węgla ze strefy oddzielania dwutlenku węgla. Można jednak wykorzystać również mieszaninę gazową zawierającą dwutlenek węgla i amoniak.

W takim przypadku konieczne jest, aby stosunek dwutlenku węgla do amoniaku w takiej mieszaninie gazowej był większy od stosunku węgla do amoniaku w gazie będącym w równowadze z wyczerpaną fazą ciekłą uzyskiwaną z dna strefy oddzielania amoniaku. W innym przypadku nie będzie można przekroczyć linii granicznej.

W korzystnym rozwiązaniu według wynalazku faza gazowa zawierająca dwutlenek węgla zawiera obok dwutlenku węgla również pewną ilość gazu obojętnego, korzystnie powietrza lub azotu. Stosunek wagowy dwutlenku węgla do gazu obojętnego wynosi korzystnie od 30:70 do 70:30.

Wprowadzanie gazu obojętnego w ilości większej od ilości zazwyczaj wprowadzanej z gazami w celu pasywacji materiałów ze stali nierdzewnej, ma tę zaletę, że w obecności takiego gazu obojętnego występuje tendencja do zmniejszania się ilości amoniaku pozostającego w wyczerpanej fazie ciekłej odprowadzanej ze strefy oddzielania amoniaku. Jak to zaznaczono powyżej, w wyniku tego uzyskuje się korzystne zmniejszenie zużycia energii, zwłaszcza w etapie desorpcji.

Kolejną zaletą obecności dodatkowych ilości gazu obojętnego jest to, że temperatura dolnej części kolumny amoniakalnej ulega obniżeniu, co umożliwia bardziej ekonomiczne zużycie ciepła zawar-

tęgo w różnych ciekłych i gazowych strumieniach otrzymywanych w czasie operacji oddzielania.

Trzecią zaletą jest to, że stosunek gazu do cieczy jest korzystniejszy, w wyniku czego wydajność rozdzielania ulega zwiększeniu. W wyniku zwiększonej wydajności rozdzielania zwiększyć można całkowitą ilość mieszaniny poddawanej rozdzielaniu, albo też zmniejszyć wymiary kolumny stosowanej do rozdzielania. Znacznie zmniejsza się ponadto zależność zużycia energii niezbędnej do rozdzielania od konkretnego składu fazy ciekłej odprowadzanej z dołu strefy oddzielania amoniaku.

Ciśnienia w różnych strefach oddzielania powinny korzystnie wynosić od około 50 do około 5 000 kPa. Stosowanie ciśnienia około 1800 kPa lub wyższego, w zależności od temperatury wody chłodzącej, w strefie oddzielania amoniaku, co zostanie wyjaśnione poniżej, ma tę zaletę, że oddzielony amoniak można względnie łatwo skroplić, bez ponoszenia znacznych kosztów, stosując do chłodzenia wodę chłodzącą.

W sposobie z rozcieńczaniem ciśnienie w układzie w strefie oddzielania dwutlenku węgla może być takie samo jak w strefie oddzielania amoniaku, lecz może być ono również wyższe. Korzystnie jednak ciśnienie w układzie w strefie oddzielania dwutlenku węgla nie powinno być więcej, niż dwukrotnie wyższe, niż ciśnienie w układzie w strefie oddzielania amoniaku.

Temperatury utrzymywane w różnych strefach oddzielania zależą od ciśnień, składu wprowadzanych mieszanin oraz żądanej czystości oddzielanych produktów. W sposobie z rozcieńczaniem, w przypadku, gdy w strefach oddzielania stosuje się kolumny rektyfikacyjne, temperatury zazwyczaj mieszczą się w granicach podanych w poniższej tabelicy.

	dół	szczyt
oddzielanie NH_3	+60 do +170°C	-35 do +66°C
oddzielanie CO_2	+75 do +200°C	0 do +100°C

Temperatury w strefie desorpcji są również warunkowane ciśnieniami, składem mieszaniny wprowadzanej do strefy i wymaganiami odnośnie czystości (ilości amoniaku i dwutlenku węgla) zde-sorbowanej wody odprowadzanej z dołu tej strefy. Zazwyczaj wybiera się takie temperatury, aby były one wyższe od temperatury wrzenia fazy ciekłej poddawanej desorpcji pod stosowanym ciśnieniem.

Stosując sposób według wynalazku w połączeniu ze sposobem z różnicą ciśnień, ciśnienie w układzie w strefie oddzielania dwutlenku węgla powinno być co najmniej dwa razy większe, niż ciśnienie w układzie w strefie oddzielania amoniaku. Dla zapewnienia jednak łagodnego przebiegu procesu korzystne jest, aby stosunek ciśnienia w układzie w strefie oddzielania dwutlenku węgla do ciśnienia w układzie w strefie oddziela-

nia amoniaku wynosił od 1:5 do 1:20. Również w tym przypadku temperatury utrzymywane w różnych strefach oddzielania zależą od stosowanych ciśnień, składu wprowadzanych mieszanek i żądanej czystości oddzielanych produktów.

Przy stosowaniu metody z różnicą ciśnień może również okazać się w pewnych przypadkach korzystne wprowadzanie pewnej ilości wody do strefy oddzielania dwutlenku węgla dla ułatwienia oddzielania. W takim przypadku ilość dodawanej wody rozcieńczającej zależy od wielu czynników, takich jak różnica ciśnień między strefami oddzielania dwutlenku węgla i amoniaku oraz składy różnych strumieni zasilających.

Określenie „zasadniczo czysty” oznacza, że większa część gazu lub cieczy oddzielonych w danej strefie składa się z jednego składnika, tzn. NH_3 lub CO_2 .

Korzystnie ilość CO_2 w oddzielnym NH_3 jest nie większa niż 500 części na milion (wagowo), a ilość wody jest nie większa niż 7500 części na milion (wagowo), w szczególności ilości te są nie większe odpowiednio niż 100 i 2000 części na milion (wagowo).

Ilość NH_3 w CO_2 jest korzystnie nie większa niż 500, w szczególności nie większa niż 100 części na milion (wagowo). Ilość wody jest raczej nieważna lecz z ekonomicznego punktu widzenia nie powinna przekraczać 20000, w szczególności 2000 części na milion (wagowo).

Wybór etapu rozdzielania, do którego najpierw kieruje się mieszaninę poddawaną oddzieleniu, zależy między innymi od składu tej mieszaniny. I tak, jeśli jest ona bogata w amoniak (w obszarze I na fig. 1), wówczas najkorzystniej wprowadza się ją do strefy oddzielania amoniaku. Z drugiej strony, jeśli jest ona uboga w amoniak (na linii granicznej III lub w obszarze II na fig. 1), wówczas najkorzystniej wprowadza się ją najpierw do strefy oddzielania dwutlenku węgla. Jeśli natomiast mieszanina poddawana rozdzielaniu jest bogata w amoniak i zawiera ponadto znaczną ilość wody, może okazać się, że najkorzystniejsze jest wprowadzenie jej najpierw do etapu desorpcji.

Strefy amoniaku i dwutlenku węgla mogą stanowić urządzenia dowolnego typu nadające się do rozdzielania gazowych i ciekłych składników sposobem według wynalazku, obejmujące kolumny do rektyfikacji, destylacji i przemylwania, ale nie ograniczone do tych urządzeń. Korzystnie jednak w ulepszonym procesie według niniejszego wynalazku stosuje się kolumny rektyfikacyjne lub kolumny zawierające strefy rektyfikacji.

Mimo, iż wprowadzać można pewne zmiany w przepływach między różnymi strefami oddzielania w metodzie rozdzielania, w której stosuje się niniejszy wynalazek, jednak w dalszym ciągu będą one objęte zakresem i istotą tego wynalazku.

Fig. 1 przedstawia wykres układu $\text{NH}_3(\text{CO}_2)\text{H}_2\text{O}$ pod stałym ciśnieniem, szczegółowo opisany powyżej.

Fig. 2 przedstawia schemat procesu według wynalazku w połączeniu z metodą rozcieńczania, w którym strefy oddzielania NH_3 i CO_2 pracują pod prawie takim samym ciśnieniem.

Fig. 3 przedstawia schemat analogicznego procesu, w którym rozdzielanie prowadzi się pod różnymi ciśnieniami.

Jeden z korzystnych wariantów realizacji wynalazku ilustruje fig. 2. Dwutlenek węgla wprowadza się do procesu z rozcieńczaniem, w którym strefy oddzielania amoniaku i dwutlenku węgla pracują zasadniczo pod takim samym ciśnieniem. Na fig. 2 strefę oddzielania amoniaku stanowi kolumna rektyfikacyjna NH_3 3, strefę oddzielania dwutlenku węgla kolumna rektyfikacyjna CO_2 18, a strefę desorpcji desorber 10.

Mieszaninę NH_3 , CO_2 i H_2O wprowadza się do kolumny rektyfikacyjnej NH_3 3 poprzez przewód 1 i pompę 2. Przewodem 31 do dolnej części kolumny rektyfikacyjnej NH_3 doprowadza się gaz zawierający CO_2 . NH_3 odprowadza się ze szczytu kolumny 3 przewodem 4. Amoniak ten można skroplić przez (głębokie) chłodzenie w chłodnicy 5.

Z chłodnicy odprowadza się nieskroploną mieszaninę gazową NH_3 i gazu obojętnego. Ten gaz obojętny pochodzi z powietrza wprowadzanego do instalacji w celu pasywacji materiałów konstrukcyjnych zbiorników i przewodów w celu osłabienia korozji do możliwego do przyjęcia poziomu.

W tym celu można oczywiście zamiast powietrza stosować tlen lub substancję wydzielającą tlen. W jednym z wariantów realizacji wynalazku ilość wprowadzanego powietrza jest o wiele większa od ilości niezbędnej do utrzymania materiałów w stanie pasywacji. W procesie tym powietrze służy do zwiększenia skuteczności oddzielania. Część powietrza wprowadza się do kolumny rektyfikacyjnej NH_3 3 poprzez sprężarkę 6 i przewody 7 i 8, a część do desorbera 10 przewodem 9. NH_3 wydziela się z mieszaniny gazowej z chłodnicy 5 w skruberze 11 przez przemywanie wodą doprowadzaną przewodem 32. Część ciepła odbiera się przez schłodzenie części uzyskanego wodnego roztworu NH_3 , który odprowadza się przez pompę 12 do chłodnicy powrotnej 13 i zwraca do skrubera 11 przewodem 14. Uzyskany w ten sposób roztwór zwraca się do kolumny rektyfikacyjnej NH_3 3 przewodem 15.

Gaz obojętny odprowadza się przewodem 16 i wprowadza do dolnej części kolumny rektyfikacyjnej CO_2 18 przewodem 17. W razie potrzeby może być on częściowo lub całkowicie wypuszczony do atmosfery przewodem 19. Część NH_3 skroplonego w chłodnicy 5 kieruje się z powrotem do kolumny rektyfikacyjnej NH_3 i stosuje jako oroszenie. Roztwór NH_3 oraz CO_2 w wodzie odprowadza się z dolnej części kolumny rektyfikacyjnej NH_3 3 przewodem 21.

Roztwór ten przesyła się do kolumny rektyfikacyjnej CO_2 18 pracującej zasadniczo pod takim samym ciśnieniem, jak kolumna rektyfikacyjna NH_3 3. Do kolumny 18 wprowadza się przewodem 25 pewną ilość wody. Produkt z dołu desorbera 10 odprowadza się za pomocą pompy 22 przewodem 23. W celu zapewnienia lepszego rozprzodzenia ciepła woda z desorpcji najpierw oddaje część swego ciepła w dolnej części kolumny rektyfikacyjnej CO_2 18.

Resztę ciepła niezbędnego do rektyfikacji dopro-

wadza się za pomocą węzownic grzejnych 24 ogrzewanych np. parą wodną. Ciekły strumień z przewodu 23 odprowadza się, choć część jego można stosować jako wodę rozcieńczającą. Dodatkową ilość wody płuczącej doprowadza się do kolumny 18 przewodem 26 w celu możliwie jak najdokładniejszego usunięcia NH_3 z CO_2 . Gaz zawierający CO_2 i ewentualnie gaz obojętny, zasadniczo pozbawiony NH_3 , odprowadza się ze szczytu kolumny 18 przewodem 27.

Produkt z dołu, czyli wyczerpaną fazę ciekłą z kolumny 18, którą stanowi rozcieńczony roztwór NH_3 i CO_2 w wodzie, przesyła się przewodem 28 do desorbera 10. W desorberze 10 usuwa się zasadniczo cały NH_3 i CO_2 przez ogrzewanie, np. parą w węzownikach grzejnych 29. Uzyskaną wodę podesorpcyjną zasadniczo nie zawierającą NH_3 i CO_2 odprowadza się przewodem 23. Gazową mieszaninę NH_3 , CO_2 i H_2O wytworzoną w desorberze 10 kieruje się do kolumny rektyfikacji NH_3 3 przewodem 30. W powyższym procesie zastosowano mieszaninę NH_3 , CO_2 i H_2O o składzie leżącym w obszarze bogatym w NH_3 . Gdy skład mieszaniny wyjściowej był ubogi w NH_3 , strumień zasilający powinno się najpierw wprowadzić do kolumny rektyfikacyjnej CO_2 .

Inny korzystny wariant realizacji wynalazku ilustruje fig. 3. Rektyfikację CO_2 prowadzi się pod ciśnieniem wyższym niż rektyfikację NH_3 .

Schemat fig. 1 jest właściwie taki sam jak schemat fig. 2 i wszystkie liczby mają takie samo znaczenie. Różnica polega na tym, że na przewodach 17 i 21 zainstalowano odpowiednio sprężarkę A i pompę B w celu zwiększenia ciśnienia strumienia gazu i cieczy. Ponadto na przewodzie 30 znajduje się zawór redukcyjny C, w którym ulega rozprężeniu część gazowej mieszaniny z desorbera 10.

W tym przypadku kolumna desorpcyjna 10 pracuje pod właściwie takim samym ciśnieniem w układzie, jak kolumna do rektyfikacji CO_2 . Na przewodzie 18 znajduje się ponadto zawór redukcyjny D, służący do obniżania ciśnienia części wprowadzanego powietrza.

Trzeci wariant realizacji wynalazku z wykorzystaniem metody z różnicą ciśnień można również przeprowadzić w urządzeniu przedstawionym na fig. 3. W tym przypadku ciśnienie, pod którym prowadzi się oddzielanie CO_2 jest co najmniej dwukrotnie, a korzystnie pięciokrotnie większe, niż ciśnienie, pod którym prowadzi się oddzielanie NH_3 . W tym przypadku do strefy oddzielania CO_2 nie potrzeba dodawać rozcieńczalnika, stosowanego w metodzie z rozcieńczaniem.

Wynalazek zostanie dokładniej przedstawiony za pomocą następujących przykładów.

Przykład I. Zasadniczo czysty NH_3 i zasadniczo czysty CO_2 oddziela się z mieszaniny NH_3 , CO_2 i H_2O w instalacji, której schemat przedstawia fig. 3.

Podane liczby dotyczą fig. 3, analogicznie do podanego wyżej opisu fig. 2. Wszystkie procenty są procentami wagowymi. Podane ciśnienia dotyczą ciśnienia w układzie $\text{NH}_3/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$. Ciśnie-

nie rzeczywiste może być nieznacznie wyższe ze względu na obecność gazu obojętnego.

Do kolumny rektyfikacyjnej NH_3 3 wprowadza się pod ciśnieniem 1800 kPa 56489 kg/h roztworu NH_3 i CO_2 w wodzie, zawierającego 32,8% NH_3 , 18,3% CO_2 i 48,9% wody. Za pomocą sprężarki 6 wprowadza się powietrze w ilości 635 kg/h, z czego 248 kg/h do kolumny rektyfikacyjnej NH_3 3, a 387 kg/h do desorbera 10. Przewodem 31 wprowadza się do kolumny rektyfikacyjnej NH_3 2000 kg/h CO_2 . Do kolumny tej wprowadza się również z desorbera 10, po rozprężeniu w zaworze C, mieszaninę gazową zawierającą 58,2% NH_3 , 14,1% CO_2 , 27,7% H_2O i 1,5% gazu obojętnego, w ilości 27026 kg/h. Ze szczytu kolumny 3 odprowadza się mieszaninę gazową zawierającą 98,0% NH_3 , 0,3% H_2O i 1,7% gazu obojętnego, w ilości 38180 kg/h.

Część tej gazowej mieszaniny skrapla się przez chłodzenie w chłodnicy 5, przy czym 17824 kg/h ciekłego NH_3 zawraca się do kolumny 3 jako oroszenie, a 18528 kg/h ciekłego NH_3 odprowadza się. Z chłodnicy 5 odprowadza się 2464 kg/h mieszaniny gazowej zawierającej 74,2% NH_3 i 25,8% gazu obojętnego. Mieszaninę tę przemywa się w skruberze 11 wodą w ilości 2200 kg/h. Ciepło ze skrubera 11 odprowadza się poprzez chłodnicę powrotną 13. W ciągu godziny do kolumny rektyfikacyjnej NH_3 zawraca się 4029 kg roztworu zawierającego 45,4% NH_3 i 45,6% H_2O . 635 kg/h gazu obojętnego przesyła się przewodami 16 i 17 poprzez sprężarkę A do kolumny rektyfikacyjnej CO_2 18.

Z dna kolumny rektyfikacyjnej NH_3 3 poprzez przewód 21 i pompę B do kolumny rektyfikacyjnej CO_2 18 wprowadza się 69180 kg/h cieczy o składzie 22,7% NH_3 , 23,4% CO_2 i 53,9% H_2O . Kolumnę 18 zasila się poprzez przewody 25 i 26 wodą w ilości 34079 kg/h.

Ze szczytu kolumny rektyfikacyjnej CO_2 18 odprowadza się mieszaninę gazową w ilości 12337 kg/h, zawierającą między innymi 93,2% CO_2 i mniej niż 100 ppm NH_3 . Z dołu kolumny 18 przesyła się do desorbera 10 90913 kg/h roztworu o składzie 78,5% H_2O , 17,3% NH_3 i 4,2% CO_2 . Skład tej mieszaniny leży po tej stronie linii granicznej, po której znajduje się obszar bogaty w CO_2 .

W desorberze z roztworu praktycznie całkowicie usuwa się NH_3 i CO_2 za pomocą pary wodnej. Z desorbera odprowadza się 63892 kg/h cieczy, którą można użyć np. do absorpcji NH_3 i CO_2 , albo częściowo jako wodę rozcieńczającą w strefie do oddzielania CO_2 .

Przykład II. Zasadniczo czysty NH_3 i zasadniczo czysty CO_2 oddziela się z mieszaniny NH_3 , CO_2 i H_2O w instalacji, której schemat przedstawia fig. 3, przy czym do kolumny rektyfikacyjnej NH_3 wprowadza się zarówno CO_2 , jak i powietrze. Liczby dotyczą fig. 3, a wszystkie procenty są procentami wagowymi.

Pod ciśnieniem 1800 kPa wprowadza się 51972 kg/h roztworu NH_3 i CO_2 w wodzie, o składzie 33,4% NH_3 , 18,2% CO_2 i 48,4% wody, do kolumny rektyfikacyjnej NH_3 3. 2387 kg/h powietrza wprowadza się do układu za pomocą sprężarki 6, z czego 2000 kg/h do kolumny rektyfikacyjnej NH_3

3, a 387 kg/h do desorbera 10. Przewodem 31, 2000 kg/h CO₂ wprowadza się do kolumny rektyfikacyjnej NH₃ 3.

Do kolumny rektyfikacyjnej NH₃ wprowadza się również 22928 kg/h mieszaniny gazowej zawierającej 57,7% NH₃, 16,0% CO₂, 26,3% H₂O i 1,5% gazu obojętnego, z desorbera 10 po rozprężeniu w zaworze C. Ze szczytu kolumny odprowadza się 32415 kg/h mieszaniny gazowej zawierającej 98,0% NH₃, 0,5% H₂O i 1,7% gazu obojętnego. Część tej mieszaniny gazowej skrapla się przez chłodzenie w chłodnicy 5, z czego 15057 kg/h ciekłego amoniaku zawraca się do kolumny 3 jako orosienie, a 17358 kg/h ciekłego NH₃ odprowadza się. Z chłodnicy 5 odprowadza się 9252 kg/h resztkowej nie skroplonej mieszaniny gazowej zawierającej 74,2% NH₃ i 25,8% gazu obojętnego.

Mieszaninę tę przemywa się w skruberze 11 poprzez chłodnicę powrotną 13. W ciągu godziny 3829 kg roztworu zawierającego 82,0% NH₃ i 18,0% H₂O zawraca się do kolumny rektyfikacyjnej NH₃. Do kolumny rektyfikacyjnej CO₂ 18 wprowadza się przewodem 17 poprzez sprężarkę A 635 kg/h gazu obojętnego.

62042 kg/h resztkowej fazy ciekłej o składzie 22,3% NH₃, 24,6% CO₂ i 53,1% H₂O, przesyła się z dołu kolumny rektyfikacyjnej NH₃ 3 przewodem 21 poprzez pompę B do kolumny rektyfikacyjnej CO₂ 18.

Do kolumny 18 wprowadza się ponadto poprzez przewody 25 i 26 20486 kg/h wody. Ze szczytu kolumny do rektyfikacji CO₂ 18 odprowadza się 11482 kg/h mieszaniny gazowej zawierającej między innymi 93,2% CO₂ i poniżej 100 ppm NH₃. Z dołu kolumny 18 do desorbera 10 przesyła się 79817 kg/h roztworu 77,9% H₂O, 17,3% NH₃ i 4,8% CO₂. Skład tej mieszaniny leży po tej stronie linii granicznej, po której znajduje się obszar bogaty w CO₂.

Z desorbera odprowadza się 55889 kg/h cieczy, którą można użyć np. do absorpcji NH₃ i CO₂, albo częściowo jako wodę rozcieńczającą w strefie oddzielania CO₂. W desorberze NH₃ i CO₂ usuwa się praktycznie całkowicie z roztworu za pomocą pary wodnej.

Przykład III. Zasadniczo czysty NH₃ i CO₂ oddziela się z ich mieszanin w procesie zilustrowanym fig. 3, z tą różnicą, że linię graniczną przekracza się nie poprzez dodanie wody do kolumny CO₂, ale raczej przez wytworzenie różnicy ciśnień między strefą oddzielania amoniaku i strefą oddzielania dwutlenku węgla. I tak kolumna NH₃ pracuje pod ciśnieniem od 100 do 500 kPa, a kolumna CO₂ pod ciśnieniem 1500 do 3000 kPa.

Uzyskano wyniki porównywalne z podanymi w poprzednich przykładach.

Przykłady IV i V oraz przykład porównawczy VI.

Procesy w przykładach IV i V przeprowadzono

zasadniczo tak samo jak w przykładach I i II, określając niezbędną ilość energii. Ilość tę porównano z ilością niezbędną w procesie (przykład VI), w którym nie dodaje się CO₂, a jedynie dodawano powietrze do kolumny CO₂ w ilości niezbędnej do utrzymania materiałów w stanie spasywowanym. Przyjmując zużycie energii w przykładzie VI za 100% uzyskano następujące wyniki:

Przykład	Względna ilość energii
IV	90%
V	85%
VI	100%

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oddzielania amoniaku i dwutlenku węgla z mieszaniny zawierającej amoniak, dwutlenek węgla i wodę, w którym amoniak oddziela się przez rektyfikację w strefie oddzielania amoniaku, pozostałą fazę ciekłą przesyła się do strefy oddzielania dwutlenku węgla, w której gazowy dwutlenek węgla oddziela się przez rektyfikację, a pozostałą fazę ciekłą odprowadza się z dołu tej strefy do strefy desorpcji, w której zasadniczo cały amoniak i dwutlenek węgla, zawarte jeszcze w tej fazie ciekłej, oddziela się jako mieszaninę gazową, **znamienny tym**, że do dolnej części strefy oddzielania amoniaku wprowadza się gazowy dwutlenek węgla lub gazową mieszaninę zawierającą dwutlenek węgla w takiej ilości, że faza ciekła wydzielająca się w dolnej części strefy oddzielania amoniaku ma skład nie po tej stronie linii granicznej, po której znajduje się obszar bogaty w amoniak.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do dolnej części strefy oddzielania amoniaku wprowadza się część gazowego dwutlenku węgla ze strefy oddzielania dwutlenku węgla.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ilość gazowego dwutlenku węgla lub mieszaniny gazowej zawierającej dwutlenek węgla równa jest 0,2—0,01-krotnej wagowo ilości ciekłej fazy wydzielającej się w dolnej części strefy oddzielania amoniaku.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że gaz wprowadza się w ilości 0,1—0,02-krotnej w stosunku do fazy ciekłej.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do dolnej części strefy oddzielania dwutlenku węgla wprowadza się dodatkową ilość gazu obojętnego.

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że względny stosunek wagowy dwutlenku węgla i gazu obojętnego wynosi od 30:70 do 70:30.

