

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
F17C 11/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01818311.5

[43] 公开日 2004年2月4日

[11] 公开号 CN 1473256A

[22] 申请日 2001.9.10 [21] 申请号 01818311.5

[30] 优先权

[32] 2000.9.8 [33] AU [31] PR0001

[86] 国际申请 PCT/AU01/01132 2001.9.10

[87] 国际公布 WO02/021040 英 2002.3.14

[85] 进入国家阶段日期 2003.4.29

[71] 申请人 澳大利亚镁制品经营有限责任公司

地址 澳大利亚昆士兰

共同申请人 联邦科学及工业

[72] 发明人 马尔科尔姆·T·弗罗斯特

格雷戈里·J·希恩

雷蒙德·L·凯尼格

彼得·J·泰特

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 贾静环 宋 莉

权利要求书1页 说明书5页

[54] 发明名称 氨的储藏

[57] 摘要

一种氨的储藏和回收方法，该方法包括以下步骤：
(a) 使氨吸收到醇中，形成醇/氨溶液；并且
(b) 将此醇/氨溶液保存在储器中，以便随后从中回收氨；并且
(c) 将此醇/氨溶液加热和/或减压，以便从中释出氨。

ISSN 1008-4274

1. 一种储藏氨的方法，该方法包括以下步骤：
 - (a) 将氨吸收到醇中，形成醇/氨溶液；并且
 - 5 (b) 将此醇/氨溶液保存在储器中，以随后从中回收氨。
2. 根据权利要求1所述的方法，其中醇/氨溶液是氨饱和的。
3. 根据权利要求1或2所述的方法，其中在环境压力下将氨吸收到醇中。
4. 前述权利要求任一项所述的方法，其中将醇/氨溶液在环境压力下保
10 存在储器中。
5. 前述权利要求任一项所述的方法，其中将氨吸收到在储器中的醇中。
6. 前述权利要求1-4中任一项所述的方法，其中将氨吸收到在气体洗涤器中的醇中。
7. 一种从醇/氨溶液中回收氨的方法，该方法包括将醇/氨溶液加热和/
15 或降压以从中释出氨的步骤。
8. 权利要求7所述的方法，其中将醇/氨溶液在闪蒸反应器或汽提柱中加热。
9. 一种储藏和回收氨的方法，该方法包括以下步骤：
 - (a) 将氨吸收到醇中，形成醇/氨溶液；
 - 20 (b) 将醇/氨溶液保存在储器，以随后从中回收氨；并且
 - (c) 将此醇/氨溶液加热和/或减压，以从中释出氨。
10. 前述权利要求任一项所述的方法，其中醇是氯化用醇或含盐的氯化用醇。
11. 一种保存在储器中以随后从中回收氨的醇/氨溶液。
- 25 12. 权利要求11所述的醇/氨溶液，其中醇是氯化用醇或含盐的氯化用醇。

氨的储藏

技术领域

5 本发明涉及氨(ammonia)的储藏和回收。

背景技术

一般来说，氨通过液化(liquefaction)或溶解(dissolution)在水中来储藏。液化是能量消耗性的并且需要在压力容器中储藏。如果在接下来的用途中
10 需要干的或近干的氨，则通过溶解在水中储藏是不合意的。

发明概述

第一个方面，本发明提供一种氨的储藏方法，该方法包括以下步骤：

- (a) 使氨吸收到醇(alcohol)中，形成醇/氨溶液；并且
- 15 (b) 将此醇/氨溶液保存在储器中，以便随后从中回收氨。

第二个方面，本发明提供一种保存在储器中的醇/氨溶液，以便随后从所说的储器中回收氨。

第三个方面，本发明提供一种从醇/氨溶液中回收氨的方法，该方法包括将醇/氨溶液加热和/或降压、以便从中释出氨的步骤。

20 第四个方面，本发明提供一种储藏和回收氨的方法，该方法包括以下步骤：

- (a) 使氨吸收到醇中，形成醇/氨溶液；
- (b) 将醇/氨溶液保存在储器，以便随后从中回收氨；并且
- (c) 将此醇/氨溶液加热和/或减压，以便从中释出氨。

25 优选，醇/氨溶液是氨饱和的。

可以使氨吸收到放在储器中的醇中。

使氨吸收到醇中、将醇/氨溶液保存在储器中并且从醇/氨溶液中释出氨所用的温度和压力取决于氨需要储藏和回收所处的特定加工环境以及所涉及的醇。可以为满足各种各样的环境而特别制定温度和压力，但优选选择
30 那些可最大程度减少用于本发明储藏和回收氨的设备资金和操作成本的温

度和压力。

本发明发现特别(但不是唯一的)适用于从 $MgCl_2$ 的水合或脱水溶液中形成无水氯化镁 ($MgCl_2$)的工艺(“氯化工艺”)。此氯化工艺的实例可以见 US 专利 2381994、2381995、3092450、3352634、3966888、3983224、4195070、
5 4195071、4201758、4208392、4248838 和 5514359; 英国专利 2045736 以及澳大利亚专利 665722, 其引入本文作为参考。普通的氯化工艺是将 $MgCl_2$ 的水合或脱水溶液氯化形成氨合的 $MgCl_2$ (一般是 $MgCl_2 \cdot 6NH_3$), 并且将此氯化的 $MgCl_2$ 煅烧形成无水 $MgCl_2$ 。氨在 $MgCl_2$ 水合或脱水溶液的氯化中被耗尽并且在氨合 $MgCl_2$ 的煅烧中被释放。本发明有助于将煅烧过程中释
10 放的氨储藏在氯化工艺中所用的醇中, 并且从所得的醇/氨溶液中释放氨, 以便在氯化 $MgCl_2$ 的水合或脱水溶液时使用。

氯化工艺中所用的醇(“氯化用醇”)包括甲醇, 乙醇, 丙醇, 丁醇, 乙二醇和二甘醇。在一些氯化工艺中, 氯化用醇中含有水, 并且本发明中使用的醇包括这种醇/水溶液。氯化用醇中还可以含有盐, 如氯化镁、氯化铵
15 和氯化钙, 并且本发明中使用的醇包括这种含盐的氯化用醇。

优选, 在环境压力下使氨吸收到氯化用醇中, 并且将所得的醇/氨溶液在环境压力下保存, 以避免加压和使用压力容器所带来的成本。然而, 在加压条件下保存氨属于本发明的保护范围。

醇/氨溶液在储器中保存时的温度优选将受到所涉及的醇和整个流程的影响, 但一般来说为 $15-80^\circ C$, 更优选约 $30-40^\circ C$ 。同样, 回收氨时的温度和压力取决于所涉及的醇和整个流程。从资金和操作成本方面考虑, 在大气压力下回收是合意的, 但在在减压下回收在某些考虑增加氨回收率的情况可能是合意的。增加温度会有利于增加氨的回收率, 但优选温度不高至
20 使醇分解的程度。

可以分一系列阶段来吸收氨, 例如在一系列的气体洗涤器(scrubber)中, 并且可以分一系列步骤来回收氨, 例如在可以在不同温度和压力下操作的一系列闪蒸反应器(flash reactor)或汽提柱(stipping column)中。

通过液化方式在 $40^\circ C$ 下储藏氨需要担负大约 210 kW 的能量代价来压缩氨气并且将原始是 105 kPa 和 $50^\circ C$ 的气体氨按 1000 kgh^{-1} 冷却时需要大约
30 500 kW。将原始是 105 kPa 和 $50^\circ C$ 的氨按 1000 kgh^{-1} 储藏在 $40^\circ C$ 下的乙二

醇(glycol)中需要大约 400 kW 的冷却功并且将原始是 105 kPa 和 50℃ 的氨按 1000 kg^h⁻¹ 储藏在 40℃ 下的甲醇中需要大约 340 kW 的冷却功。

实施例

5 实施例 1-将氨储藏在各种温度下的乙二醇/乙二醇盐溶液中

向一装配有搅拌器和温度计的 5-口、1 升圆底烧瓶中，放入已知重量的乙二醇或含有 2% w/w 氯化镁和 2% w/w 氯化钙液的乙二醇的溶液，称为加工乙二醇溶液。将此烧瓶放入带有加热器的冷水浴中，以控制烧瓶内含物的温度。

- 10 一开始，将烧瓶和内含物升至 40℃。然后，用氨气连续喷射烧瓶的内含物。还给烧瓶装配冷凝器和接收器，以便最大程度地减少乙二醇从系统中的损失。待吸收的热量被冷却浴所消散并且容器内含物恢复至 40℃ 后，取液体样品进行凯氏(Kjeldahl)分析来分析氨，并且记录容器内含物重量的变化，以测定被吸收的氨的量。对 40℃ 的乙二醇样品而言，氨含量是 10.9% w/w 并且对含有 2% w/w 氯化钙和 2% w/w 氯化镁的乙二醇样品而言，氨含量是 10.7% w/w。在另外温度下重复此过程，并且结果示于下表 1 和表 2。

表 1

大气条件下在乙二醇中的饱和氨含量	
温度	氨含量 % (w/w)
40	10.9
50	8.7
55	7.3
60	6.2

表 2

大气条件下在含 2%w/w 氯化钙和 2%w/w 氯化镁的乙二醇中的饱和氨含量	
温度	氨含量 % (w/w)
40	10.7
60	6.5

实施例 2-将氨储藏在各种温度下的甲醇中

5 向一装配有搅拌器和温度计的 5-口、1 升圆底烧瓶中，放入已知重量的含少量水的甲醇。将此烧瓶放入带有加热器的冷水浴中，以提供温度控制。一开始，将甲醇升至 15°C。在大气条件下以 1 升每分钟的速率添加氨气，直至吸收热量消散且容器内含物恢复至 15°C。保持 1 升每分钟的氨添加速率另外 30 分钟，以便确保饱和，然后取烧瓶内含物的样品。注意取样时不要使样品脱气。通过凯氏(Kjeldahl)分析来分析氨。氨含量为 23.61% (w/w)。

10 将氨添加速率降至 100cm³ 每分钟并且用 30 分钟的时间降烧瓶内含物的温度逐渐升至 25°C。将烧瓶在 25°C 下保持另外 90 分钟，以确保氨在甲醇中的平衡。取氧并且通过凯氏(Kjeldahl)分析来测定氨含量。氨含量为 18.12% (w/w)。

15 按类似方式，将温度渐次升至 30°C、35°C、40°C、45°C 和 50°C，在各温度下平衡 90 分钟后取样。通过凯氏(Kjeldahl)分析来分析所有样品，结果示于下表 3。

表 3

大气条件下在甲醇中的氨含量	
温度	氨含量 % (w/w)
15	23.61
25	18.12
30	16.33
35	13.82
40	12.35
45	9.64
50	8.43

实施例 3-将氨储藏在乙二醇中并且从乙二醇中回收氨

将 140-150 kPa 且 25-30 °C 的气体氨喷过 12m³ 反应容器的内含物。为确保反应容器的内含物被氨饱和，氨以所需量的过量来添加。将过量的气体氨(其还含有一小部分惰性气体和甲醇)从反应器中以 100 至 > 500 kgh⁻¹ 在略大于大气压的压力下排出。然后，让此过量的氨经过具有三个平衡阶段的无规填充气体洗涤器并且在大气压下操作。将此含有 3% w/w-5% w/w 氨、2% w/w-4% w/w 甲醇、< 0.2% w/w 痕量水和 < 0.1% w/w 氯化镁的乙二醇，以 13-16 m³h⁻¹ 在洗涤器中循环，以俘获过量的氨。使用第二个也具有三个平衡阶段的无规填充洗涤器，来精制从第一个洗涤器排出的气体。此第二个洗涤器使用仅含痕量甲醇和氨的乙二醇作为气体洗涤用介质。联合使用的洗涤器的氨俘获效率达 99.4-99.7%。通过两个水冷却型平板热交换器，将洗涤用乙二醇保持在 30-35 °C，以便保持高的氨溶解性。一般来说，为 210 kgh⁻¹ 的从反应器中的过量流(其含 65% w/w 氨)，需要冷却器提供 55 kW 的冷却功。

将此洗涤用乙二醇在 40C 下储藏在碳素钢罐中。让此储藏的洗涤用乙二醇流经一系列的氨分离器(经过加热的闪蒸反应器)，使其逐渐渗出，其中将所说的氨分离器温度升至 130 °C，此温度能够使释出的氨返回原始反应容器以作再用，由此来回收氨。在第一个阶段中，将洗涤用乙二醇在大气压和 130 °C 下闪蒸并且在第二个阶段，在中等真空 (28kPaabs) 和 130 °C 下闪蒸，这个阶段可导致回收附加的氨。为得到过量氨的 100% 的回收率，汽提器一般需要 310 kW 来返回 137 kgh⁻¹ 的氨。