



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

239912

(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁴
C 01 C 1/04

(22) Přihlášeno 08 01 81
(21) PV 169-81
(32) (31)(33) Právo přednosti od 08 01 80
(19075 A/80, 19076 A/80) Itálie

(40) Zveřejněno 14 12 84

(45) Vydáno 15 05 87

(72) Autor vynálezu

PAGANI GIORGIO, MILÁN; BOSCO DINO, PIOLTELLO; BRAMBILLA LORENZO,
MILÁN; SOCCI FABRIZIO; PESCHIERA BORROMEO (Itálie)

(73) Majitel patentu

MONTEDISON S. p. A., MILÁN (Itálie)

(54) Způsob výroby čpavku

Způsob výroby čpavku získáním syntézního plynu z uhlovodíků jejich primárním reformováním vodní parou a sekundárním reformováním vzniklé plyné směsi kyslíkem a následnou syntézou čpavku, jehož podstata spočívá v tom, že se část výchozích uhlovodíků smíšených s vodní parou podrobí terciárnímu reformování, přičemž se teplo potřebné pro terciární reformování dodává plynou reakční směsí odcházející ze sekundárního reformování a syntéza čpavku se provádí za absolutního tlaku nižšího než 9,8 MPa při sušení plynu přiváděného do stupně syntézy čpavku molekulovými sítý, přičemž čpavek obsažený ve zreagovaném plynu se absorbuje ve vodě a takto získaný roztok čpavku se destiluje ve dvou destilačních kolonách pracujících za různých tlaků.

Vynález se týká způsobu výroby čpavku z uhlovodíků, při kterém se syntézní plyn získává z uhlovodíků jejich reformováním vodní parou a kyslíkem.

Jak známo, je reakce uhlovodíků s vodní párou, která se nazývá primárním reformováním, endotermní, zatímco reakce uhlovodíků s kyslíkem, který se zpravidla přivádí v podobě vzduchu k získání syntézní směsi obsahující dusík, se nazývá sekundárním reformováním a tato reakce je exotermní.

Rovněž je známo, že čpavek je jedním z produktů vyráběných ve velkém měřítku, jehož syntéza vyžaduje vynaložení značného množství energie. Je také známo, že skutečná spotřeba energie na získání 1 kg čpavku je podstatně vyšší, než je stechiometricky potřebná minimální spotřeba, i když se bere v úvahu zpětné získání určité části reakčního tepla. Poměr zmíněné teoretické hodnoty ke skutečné spotřebě energie představuje stupeň účinnosti výrobního postupu.

Světový nedostatek energie a příslušné zvýšení nákladů na energii činí otázku snížení energetické potřeby způsobu výroby čpavku velmi aktuální.

Nejnovější velkokapacitní výrobní čpavku pracující na bázi reformování uhlovodíků vodní parou, zlepšeného integrovanými cykly zpětného získávání tepla a pohonem hlavních strojních zařízení parními turbínami, mají stupeň účinnosti jen asi 50 až 55 %, což znamená, že v současné době je přes vynaložené úsilí a již uskutečněná zlepšení skutečná spotřeba energie na výrobu 1 kg čpavku stále ještě dvojnásobkem teoreticky potřebné minimální spotřeby.

Je proto v současné době nezbytné pokusit se dále snížit spotřebu energie při výrobě čpavku.

Podnětem k vynálezu byl tedy úkol nalézt způsob výroby čpavku z uhlovodíků, při němž by spotřeba energie byla ještě dále snížena a který by proto měl vysokou účinnost.

Výše uvedeného cíle bylo dosaženo způsobem výroby čpavku podle vynálezu získáním syntézního plynu z uhlovodíků jejich primárním reformováním vodní parou a sekundárním reformováním vzniklé plyné směsi kyslíkem a následnou syntézou čpavku, jehož podstata spočívá v tom, že se část výchozích uhlovodíků smíšených s vodní párou podrobí terciárnímu reformování, přičemž teplo potřebné pro terciární reformování se dodává plynou reakční směsí odcházející ze sekundárního reformování a syntéza čpavku se provádí za absolutního tlaku nižšího než 9,8 MPa, výhodně za absolutního tlaku 3,92 až 7,84 MPa, při sušení plynu přiváděného do stupně syntézy čpavku molekulovými sítí, přičemž čpavek obsažený ve zreagovaném plynu odcházejícím ze stupně syntézy čpavku se absorbuje ve vodě a takto získaný roztok čpavku se destiluje ve dvou destilačních kolonách pracujících za různých tlaků.

Výhodně se jako terciárního reformování použije reformování smíšeného typu. Ude o takový typ reformování, při němž se reformovaná plyná směs, která vzniká při proudění uvnitř trubek obsahujících katalyzátor pro terciární reformování, bezprostředně před uskutečněním výměny tepla mísí s plynou reakční směsí, odcházející ze sekundárního reformování, kterážto směs dodává z vnější strany trubek teplo potřebné k terciárnímu reformování.

Terciární reformování představuje značné zjednodušení a má výhodu spočívající v tom, že stěny trubek nemají vysokou teplotu, že jsou na nejteplejším místě pod zcela vyrovnaným tlakem a že tudíž nedochází k jejich mechanickému namáhání.

Podle výhodného provedení způsobu podle vynálezu se regenerování molekulových sít provádí alespoň částí zreagovaného plynu odcházejícího ze stupně syntézy čpavku, jímž se vypudí adsorbovaná voda a adsorbovaný zbylý čpavek a tento plyn se potom odvádí do stupně absorpce čpavku.

Takto lze zužítkovat změnu teploty plynu od výstupu ze zařízení pro provedení syntézy čpavku (suchý plyn o teplotě přibližně 420 °C) k výstupu ze zařízení pro absorpci čpavku (vlhký plyn o teplotě přibližně 40 °C), takže je možné za isobarických podmínek provádět jak sušení plynu, tak i regeneraci molekulových sít bez jakéhokoliv přívodu tepla zvenčí a jakýchkoliv chladicích zařízení nacházejících se mimo soustavu.

Dále to umožňuje snížení obsahu čpavku v plynu vedeném do stupně syntézy čpavku, tedy v čerstvé syntézní směsi vyrobené z uhlovodíků, k níž byl před uvedeným sušením přidán plyn zbavený čpavku, odcházející ze stupně absorpce čpavku, na minimální hodnotu, což má velký význam pro dosažení přijatelného stupně konverze, zejména v nízkotlakých provozech výroby čpavku.

S výhodou se k sušení plynu, přiváděného do stupně syntézy čpavku, používá čtyř molekulových sít, z nichž je střídavě v každém provozním cyklu jedno ve fázi regenerace, jedno ve fázi ohřevu, jedno ve fázi chlazení a jedno ve fázi adsorpce.

Výhodně se zreagovaný plyn, odcházející ze stupně syntézy čpavku, před svým zavedením na molekulové síto ve fázi regenerace ochladí, přičemž se ohřívá vysušený plyn, odcházející z molekulového síta ve fázi adsorpce.

Je též výhodné předehřívát vysušený plyn, přicházející z molekulového síta ve fázi adsorpce, zreagovaným plynem, odcházejícím z molekulového síta ve fázi regenerace, před jeho zavedením do absorpce čpavku.

S výhodou se zahřívání molekulového síta ve fázi ohřevu provádí teplem, odvedeným molekulovému sítu ve fázi chlazení.

Rovněž je výhodné vést část vysušeného plynu, přicházejícího z molekulového síta ve fázi adsorpce, na molekulové síto ve fázi chlazení a z tohoto síta k molekulovému sítu ve fázi ohřevu.

Rovněž výhodně se plyn, odcházející z molekulového síta ve fázi ohřevu, odvádí do stupně absorpce čpavku.

S výhodou se plyn odcházející ze stupně absorpce čpavku vede po přidání čerstvé syntézní směsi a po stlačení do molekulového síta ve fázi adsorpce.

S výhodou se destilace roztoku čpavku provádí tak, že se roztok čpavku určený k destilaci po smíšení s parami čpavku, vycházejícími z horního konce destilační kolony pracující za nižšího tlaku, vede do destilační kolony pracující za vyššího tlaku, z jejího dna se částečně destilovaný roztok čpavku vede do destilační kolony pracující za nižšího tlaku a kapalný čpavek se získává na horním konci kolony pracující za vyššího tlaku, zatímco zbylý roztok se odtahuje ze dna kolony pracující za nižšího tlaku.

S výhodou se k destilování určený roztok čpavku smíšený s parami čpavku, vystupujícími z horního konce destilační kolony, pracující za nižšího tlaku, podrobí před zavedením do kolony pracující za vyššího tlaku kondenzaci za účelem kondenzace par čpavku, s výhodou v chladiči typu s tenkou stékající vrstvou.

Výhodně se k destilování určený roztok čpavku smíšený s parami čpavku, vystupujícími z horního konce destilační kolony pracující za nižšího tlaku, před zavedením do destilační kolony pracující za vyššího tlaku předejde zbylým roztokem, odtahovým ze dna destilační kolony pracující za nižšího tlaku.

S výhodou se kapalný čpavek, získaný z horního konce destilační kolony pracující za vyššího tlaku, nechá expandovat za vzniku ochlazeného kapalného čpavku, přičemž se páry vzniklé touto expanzí po případném zkondenzování smísí s roztokem čpavku určeným k destilaci.

Výhodně se kapalný čpavek, získaný z horního konce destilační kolony pracující za vyššího tlaku, nechá expandovat ve dvou stupních, přičemž se tlak v prvním stupni upraví podle tlaku v destilační koloně pracující za nižšího tlaku, a tlak ve druhém stupni se upraví na atmosférický tlak a páry vzniklé v prvním stupni se smísí s roztokem čpavku určeným k destilování, zatímco páry, vzniklé ve druhém stupni se smísí s částí zbylého roztoku, odváděného ze dna destilační kolony pracující za nižšího tlaku, zkondenzují se a smísí s roztokem čpavku určeným k destilaci.

Výhodou vynálezu je, že způsob podle vynálezu představuje ekonomický a účinný způsob výroby čpavku.

Vynález je v následující části popisu blíže objasněn detailnějším popisem s odkazy na připojené výkresy, na kterých obr. 1 znázorňuje proudové schéma možného provedení způsobu podle vynálezu: obr. 2 znázorňuje proudové schéma možného provedení sušení plynu určeného pro syntézu čpavku při způsobu podle vynálezu a obr. 3 znázorňuje proudové schéma možného provedení destilace roztoku čpavku při způsobu podle vynálezu.

Z obr. 1 je patrné, že výchozí zemní plyn s obsahem uhlovodíků se po přehřátí v přehříváči 2 a po smíšení s vodní parou, přiváděnou potrubím 3 vede jedním potrubím 4 a potrubím 5, napojeným na potrubí 1, do zařízení 2 pro primární reformování, a jedním (zbytek tvořený asi 40 až 50 %) potrubím 6, rovněž napojeným na potrubí 1, do zařízení 7 pro terciární reformování. Potrubím 71 se přivádí vzduch do provozního vzduchového kompresoru 13 a do plynové turbíny 2, do níž se potrubím 72 přivádí palivo. Potrubím 8, napojeným na plynovou turbínu 2 pohánějící provozní vzduchový kompresor 13, se odvádějí horké, kyslíkem bohaté páry z plynové turbíny 2.

Tyto páry tvoří oxidační prostředí pece, která je součástí zařízení 2 pro primární reformování a do této pece se zavádí hořáky 10 topný plyn přiváděný potrubím 11. Potrubím 12, spojeným s provozním vzduchovým kompresorem 13, se přivádí vzduch po stlačení v provozním vzduchovém kompresoru 13 a po přehřátí v přehříváči 14, vestavěném do potrubí 12, do zařízení 15 pro sekundární reformování, do něhož se přivádí potrubím 16, spojujícím zařízení 2 pro primární reformování se zařízením 15 pro sekundární reformování, plyná směs ze zařízení 2 pro primární reformování.

Množství přiváděného vzduchu se volí tak, aby výsledná plyná směs měla složení potřebné pro syntézu čpavku.

Plyná směs o vysoké teplotě, odcházející ze zařízení 15 pro sekundární reformování se přivádí do zařízení 7 pro terciární reformování potrubím 17, spojujícím zařízení 15 pro sekundární reformování se zařízením 7 pro terciární reformování.

Zařízení 7 pro terciární reformování je smíšeného typu, což znamená, že se v něm reformovaná směs, která vzniká při proudění v trubkách 18 zařízení 7 pro terciární reformování, jež obsahují katalyzátory, bezprostředně před výměnou tepla mísí s plynnou směsí přiváděnou uvedeným potrubím 17, která poskytuje teplo potřebné pro reformování.

Plynná reakční směs, odcházející ze zařízení 7 pro terciární reformování potrubím 19, se po chlazení v chladiči 20 vede do vysokoteplotního reakčního zařízení 21 a z něho po dalším chlazení v dalším chladiči 22 do nízkoteplotního reakčního zařízení 23.

V reakčních zařízeních 21 a 23 probíhá známá reakce oxidu uhelnatého s vodní parou za vzniku vodíku a oxidu uhličitého.

Z nízkoteplotního reakčního zařízení 23 se plynná směs po chlazení v dalších chladičích 24 a 25 vede do absorpční kolony 26, v níž se známým způsobem zbaví převážně části v ní obsažené oxidu uhličitého vhodným roztokem, přiváděným potrubím 27 připojeným k absorpční koloně 26. Roztok odcházející ze dna absorpční kolony 26 potrubím 28, se známým způsobem regeneruje.

Plynná směs tvořená syntézním plynem se potom odvádí z horního konce absorpční kolony 26 do zařízení 29 pro methanační reakci, a to po předchozím zahřátí ve výměníku 30 tepla, v němž se využije tepla plynné směsi odcházející ze zařízení 29 pro methanační reakci, a v dalším výměníku 31 tepla.

V zařízení 29 pro methanační reakci probíhají známé katalytické methanační reakce. Tyto reakce jsou exotermní a vedou, jak známo, k odstranění oxidu uhelnatého a oxidu uhličitého, které ještě zbyly v plynné směsi, reakcí s vodíkem.

Takto vyrobený syntézní plyn se dále ochladí v dalším výměníku 32 tepla. Tento plyn se potom přivádí do kompresoru 33, v němž se stlačí na absolutní tlak maximálně 9,8 MPa.

Takto získaný plyn, k němuž se přimísí čpavku zbavený plyn, odváděný potrubím 46 z horního konce čpavkové absorpční kolony 34, se po stlačení v kompresoru 35 vede do molekulového síta 36, které je v případě znázorněném na obrázku 1 ve fázi adsorpce.

V molekulovém síti 36 se plyn před zavedením do zařízení 37 pro syntézu čpavku suší. Sušicí soustava 38, znázorněná na obr. 1, má kromě uvedeného molekulového síta 36 další molekulové síto 39. U této sušicí soustavy 38 je molekulové síto 36 (v provozním cyklu znázorněném na obr. 1) ve fázi adsorpce a druhé molekulové síto 39 (v provozním cyklu znázorněném na obrázku 1) ve fázi regenerace.

V provozním cyklu znázorněném na obr. 1 se tedy voda obsažená v plynu adsorbuje na molekulovém síti 36 a takto vysušený plyn se po předehřátí ve výměnících 40 a 41 tepla vede do zařízení 37 pro syntézu čpavku.

Zreagovaný plyn odcházející ze zařízení 37 pro syntézu čpavku se vede do uvedeného výměníku 41 tepla, v němž se ochladí na teplotu vhodnou pro regenerování molekulových sít a tím předehřívá vysušený plyn, přicházející z molekulového síta 36.

Zreagovaný plyn odcházející z výměníku 41 tepla se přivádí do molekulového síta 39, které je v provozním cyklu znázorněném na obr. 1 ve fázi regenerace.

Během této regenerace vypudí zreagovaný plyn z molekulového síta vodu, dále také zbytky čpavku, které se předtím adsorbovaly, když molekulové síto 39 pracovalo ve fázi adsorpce (fáze sušení syntézního plynu).

Plyn odcházející z molekulového síta 32 potom, co ve výměníku 40 tepla dále předeřhl vysušený plyn, odcházející z molekulového síta 36, se ochladí v dalším chladiči 42 a potom se přivádí do čpavkové absorpční kolony 34.

Do horního konce čpavkové absorpční kolony 34 se z destilace roztoku čpavku přivádí přes čerpadlo 44 potrubím 43 vodný absorpční roztok. Ze dna této čpavkové absorpční kolony 34 se potrubím 45 odvádí roztok čpavku do stupně destilace čpavku.

Jak již bylo uvedeno výše, odchází z horního konce čpavkové absorpční kolony 34 potrubím 46 plyn zbavený čpavku, který se potom mísí s čerstvou syntézní směsí vedenou potrubím 47.

Při uvedeném sušicím cyklu se veškerá voda, která během absorpce čpavku ve čpavkové absorpční koloně 34 nasýtila plyn odcházející ze čpavkové absorpční kolony 34 potrubím 46, jakož i voda, popřípadě obsažená v čerstvé syntézní směsi přiváděné potrubím 47 napojeným na první kompresor 33 pro syntézní plyn, jednoduše a účinně přivádí zpět do stupně absorpce čpavku. I případný adsorbovaný podíl čpavku se během tohoto sušení plynu rovněž přivádí zpět do stupně adsorpce čpavku.

Roztok čpavku získaný na dně čpavkové absorpční kolony 34 a odváděný potrubím 45 napojeným na dno čpavkové absorpční kolony 34 se přes čerpadlo 48 vede do dalšího chladiče 49, z něhož se část roztoku vrací potrubím 50, odbočujícím z potrubí 51 napojeného na chladič 49, do čpavkové absorpční kolony a další část roztoku se odvádí uvedeným potrubím 51 do stupně destilace čpavku.

Destilace se provádí ve dvou destilačních kolonách 52 a 53 pracujících za různých tlaků. K destilaci určený roztok čpavku, přiváděný potrubím 51 napojeným na čpavkovou absorpční kolonu 34, se po smíšení s parami čpavku, vycházejícími potrubím 74 z horního konce destilační kolony 53, pracující při nižším tlaku než druhá destilační kolona 52, nechá expandovat a vede do dalšího chladiče 54, výhodně typu se stékající tenkou vrstvou, v němž se páry zkondenzují.

Získaný roztok čpavku o vyšším obsahu čpavku než výchozí roztok se čerpadlo 55 po předeřhlí ve výměníku 56 tepla zařazeném do potrubí 51 za čerpadlem 55, kteréžto předeřhlí probíhá na úkor zbylého roztoku odváděného ze dna destilační kolony 53 pracující za nižšího tlaku, přivádí do destilační kolony 52 pracující při vyšším tlaku.

Maximální tlak při destilaci (vyšší tlak) závisí na teplotě dostupné chladicí vody a volí se obvykle v rozmezí přibližně 1,67 až 1,76 MPa.

Minimální tlak při destilaci (nižší tlak) závisí na teplotní úrovni dostupného tepla, na konečné koncentraci roztoku čpavku, jenž se má získat, jakož i na teplotě chladicí vody. Jako optimální se obvykle volí tlak 0,49 MPa, i když se tato hodnota může případ od případu měnit.

V destilační koloně 52 pracující za vyššího tlaku, která je výhodně typu se stékající tenkou vrstvou v dolní části kolony a patrového typu v horní části kolony, se přiváděný roztok čpavku částečně destiluje až na koncentraci čpavku, odpovídající provoznímu tlaku a maximální teplotě, již se má dosáhnout, například až na hmotnostní koncentraci 26 % čpavku při teplotě 130 °C a za tlaku 1,76 MPa.

Ze dna destilační kolony 52, pracující při vyšším tlaku, se částečně destilovaný roztok čpavku odvádí potrubím 73 do destilační kolony 53 pracující za nižšího tlaku, v níž se koncentrace čpavku v roztoku sníží na požadovanou hmotnostní hodnotu, například na 10 %.

Páry čpavku, stoupající v dolní části destilační kolony 52 pracující za vyššího tlaku, se v horní části kolony, která je provedena jako patrová kolona; rektifikují a odvádějí potrubím 75 do zpětného chladiče 57 vestavěného do tohoto potrubí, v kterémžto chladiči se kondenzují, čímž se získá kapalný čpavek o hmotnostní koncentraci 99,9 %, který se uvedeným potrubím 75 odvádí do zásobníku 58.

Destilační kolona 53, pracující za nižšího tlaku, je výhodně rovněž typu se stékající tenkou vrstvou.

Zbylý vodný absorpční roztok, odváděný potrubím 43 ze dna destilační kolony 53 pracující za nižšího tlaku, se po odevzdání tepla ve výměníku 56 tepla a po konečném ochlazení v dalším chladiči 59 přivádí do horní části čpavkové absorpční kolony 34 k opětovné absorpci čpavku.

Páry čpavku, uvolněné v destilační koloně 53 pracující při nižším tlaku, se odvádějí - jak již bylo uvedeno - potrubím 74 napojeným na kolonu 53 a přidávají k roztoku čpavku určenému k destilaci, který proudí v potrubí 51 napojeném na čpavkovou absorpční kolonu 34.

Na základě výše popsaného cyklu je možno roztok čpavku destilovat za přivádění tepla na nízké teplotní úrovni, například při teplotách přibližně v rozmezí 130 až 140 °C. Použití destilačních zařízení typu s tenkou vrstvou umožňuje nejen výměnu tepla a látek pouze na jednom povrchu, nýbrž i protiproudou dodávku tepla průměrných teplotních úrovních ležících pod nejvyšší destilační teplotou.

Šipkami 64, 65 (obr. 3) jsou vyznačena množství tepla na nízké teplotní úrovni, přiváděná destilačním kolonám 52, resp. 53.

Část čpavku zbaveného plynu, odváděného z horního konce čpavkové absorpční kolony 34 potrubím 46, se vede potrubím 60, odbočujícím z uvedeného potrubí 46 do zařízení 61 pro zpětné získávání vodíku, které zahrnuje kryogenní frakcionační jednotku.

Zpět získaný vodík se ze zařízení 61 pro zpětné získávání vodíku odvádí potrubím 62 do čerstvé syntézní směsi ve zmíněném potrubí 19, zatímco zbývající frakce se ze zařízení 61 pro zpětné získávání vodíku odvádí jiným potrubím 63 pro využití jako spalovací, popřípadě topný plyn.

V zařízení typu znázorněného na obr. 1, se s dostupným zemním plynem o absolutním tlaku 4,41 MPa při provedení výroby syntézního plynu za absolutního tlaku 3,92 MPa a syntézy čpavku za absolutního tlaku 5,88 MPa dosáhne za získání neochlazeného 99,9% kapalného čpavku stupně účinnosti přibližně 65 %.

Na obr. 2 je znázorněno pozměněné provedení sušicí soustavy 38. V této soustavě se sušení plynu provádí před jeho zavedením do zařízení k syntéze čpavku za použití čtyř molekulových sít, z nichž je jednotlivě a střídavě v každém provozním cyklu jedno ve fázi regenerace, jedno ve fázi ohřevu, jedno ve fázi chlazení a jedno ve fázi adsorpce. Molekulové síto ve fázi ohřevu se ohřívá teplem, odvedeným molekulovému sítu ve fázi chlazení.

Na obr. 2 jsou znázorněna čtyři molekulová síta 101, 102, 103, 104. Zreagovaný plyn se ze zařízení 105 k syntéze čpavku odvádí potrubím 118 přes výměník 106 tepla, v němž se ochladí na teplotu vhodnou pro regenerování molekulových sít 101, 102, 103, 104 za současného předehřátí vysušeného plynu odváděného potrubím 115 z molekulového síta 104, nacházejícího se - v provozním cyklu znázorněném na obr. 2 - ve fázi adsorpce. Takto předehřátý vysušený plyn se zmíněným potrubím 115, vedeným zmíněným výměníkem 106 tepla, přivádí do zařízení 105 k syntéze čpavku.

Zreagovaný plyn se po průchodu výměníkem 106 tepla přivádí potrubím 118 do molekulového síta 101, nacházejícího se ve fázi regenerace v provozním cyklu znázorněného na obr. 2. Plyn, odcházející z tohoto molekulového síta 101 potrubím 119, se po ochlazení v dalším výměníku 107 tepla - za dalšího předehřátí vysušeného plynu, přiváděného potrubím 115 z molekulového síta 104 nacházejícího se ve fázi adsorpce v provozním cyklu znázorněném na obr. 2 - ještě více ochladí v ještě dalším výměníku 108 tepla, načež se pak vede k absorpci čpavku vodou do čpavkové absorpční kolony 109.

Voda, potřebná pro absorpci, se přivádí potrubím 110 do horního konce čpavkové absorpční kolony 109. Ze dna této kolony se odvádí potrubím 101, napojeným na dno této kolony, roztok čpavku, který se pak vede do destilace.

Plyn, zbavený čpavku a nasycený vodou, se odvádí z horního konce čpavkové absorpční kolony 109 potrubím 112 napojeným na horní konec čpavkové absorpční kolony 109. Tento plyn se uvedeným potrubím 112, po svém stlačení v cirkulačním kompresoru 113 vestavěném do potrubí 112 přivádí do molekulového síta 104, nacházejícího se ve fázi adsorpce a provozním cyklu znázorněném na obr. 2.

Čerstvá syntézní směs k výrobě čpavku, přiváděná potrubím 114 ze zařízení k výrobě syntézního plynu z uhlovodíků, se přidává k plynu, zbavenému čpavku, vedenému v potrubí 112 napojeném na horní konec čpavkové absorpční kolony 109, načež se tento plyn s přidanou čerstvou syntézní směsí vede zmíněným potrubím 112 do molekulového síta 104, nacházejícího se ve fázi adsorpce v provozním cyklu znázorněném na obr. 2. V tomto molekulovém sítu 104 se voda, obsažená v přiváděném plynném proudu, úplně adsorbuje.

Největší část takto vysušeného plynu, v hmotnostním množství přibližně 95 %, se z molekulového síta 104, nacházejícího se ve fázi adsorpce v provozním cyklu znázorněném na obr. 2, přivádí potrubím 115 po předehřátí v uvedených výměnících 107, 106 tepla do zařízení 105 k syntéze čpavku. Část takto vysušeného plynu, v hmotnostním množství přibližně 5 %, přicházejícího z molekulového síta 104, nacházejícího se ve fázi adsorpce v provozním cyklu znázorněném na obr. 2, se pak přivádí potrubím 116, odbočujícím z uvedeného potrubí 115, do molekulového síta 103, nacházejícího se ve fázi chlazení v provozním cyklu znázorněném na obr. 2, a z tohoto síta 103 do molekulového síta 102, nacházejícího se ve fázi ohřevu v provozním cyklu znázorněném na obr. 2.

Plyn, vedený potrubím 116, odvádí teplo z horké hmoty molekulového síta 103, nacházejícího se ve fázi chlazení v provozním cyklu znázorněném na obr. 2 a předtím ve fázi regenerace, a přenáší toto teplo na chladnou hmotu molekulového síta 102, nacházejícího se ve fázi ohřevu v provozním cyklu znázorněném na obr. 2, kterážto molekulové síto 102 přijde v příštím provozním cyklu do fáze regenerace, jak bude v dalším blíže objasněno.

Plyn, odváděný potrubím 117 z molekulového síta 102, nacházejícího se ve fázi ohřevu v provozním cyklu znázorněném na obr. 2, se přidává k plynu, odcházejícímu potrubím 119 z molekulového síta 101, nacházejícího se ve fázi regenerace v provozním cyklu znázorněném na obr. 2, a spolu s tímto plynem se přivádí do čpavkové absorpční kolony 109.

Takto je možno veškerou vodu, která během adsorpce čpavku ve čpavkové absorpční koloně 109 způsobuje nasycení plynu, odcházejícího z horního konce této kolony 109 potrubím 112 napojeným na její horní konec, jakož i vodu, popřípadě obsaženou v čerstvé syntézní směsi, přiváděné potrubím 114, jednoduše a účinně odvádět do adsorpce čpavku. Rovněž zbylý čpavek, případně adsorbovaný během fáze sušení plynu přiváděného potrubím 112, napojeným na horní konec čpavkové absorpční kolony 109, se vede zpět k absorpci.

Tak se - jak již bylo uvedeno - do čpavkové absorpční kolony 109 přivádějí jak plyn, odcházející z molekulového síta 101, nacházejícího se ve fázi regenerace v provozním

cyklu znázorněném na obr. 2, tak i plyn, odcházející z molekulového síta 102, nacházejícího se ve fázi ohřevu v provozním cyklu znázorněném na obr. 2.

Po předem zvolené době se výše popsany provozní cyklus molekulových sít 101, 102, 103, 104 přemění tak, že molekulové síto 102, nacházející se ve fázi ohřevu v provozním cyklu znázorněném na obr. 2, přejde do fáze regenerace, kdežto molekulová síta 101, 103, 104, nacházející se ve fázi regenerace, chlazení resp. adsorpce v provozním cyklu znázorněném na obr. 2, přejdou do fáze chlazení, adsorpce, resp. ohřevu.

Takovouto přeměnu je možno provést o sobě známými prostředky, což na obr. 2 není pro jednoduchost znázorněno. Tato přeměna se provede tehdy, když se teplota molekulového síta 102, nacházející se ve fázi ohřevu v provozním cyklu znázorněném na obr. 2, přiblíží teplotě molekulového síta 101, nacházejícího se ve fázi regenerace v provozním cyklu znázorněném na obr. 2, a teplota molekulového síta 103, nacházejícího se ve fázi chlazení v provozním cyklu znázorněném na obr. 2, se přiblíží teplotě molekulového síta 104, nacházejícího se ve fázi adsorpce v provozním cyklu znázorněném na obr. 2.

Přeměnu provozního cyklu lze provést jednoduše, aniž by došlo k tepelné nerovnováze. Tato přeměna rovněž nezpůsobí žádnou tlakovou nerovnováhu, poněvadž provozní cyklus je isobarního typu tím, že molekulové síto 104, nacházející se ve fázi adsorpce v provozním cyklu znázorněném na obr. 2, je na výtlačné straně cirkulačního kompresoru 113, zatímco tlak v ostatních třech molekulových sítích 101, 102, 103 je určen tlakem, panujícím na výstupu ze zařízení 105 k syntéze čpavku. To činí znečištění vysušeného plynu, vlhkým plynem, které je samo o sobě možné, nemožným.

Četnost přeměn provozního cyklu molekulových sít 101, 102, 103, 104 je obecně značně vysoká, například lze přeměnu uskutečnit každou hodinu, takže se dosáhne drastického zmenšení rozměrů samotných molekulových sít 101, 102, 103, 104.

Přesto však se trvání provozního cyklu jakož i teplota regenerace molekulových sít 101, 102, 103, 104 volí v závislosti na druhu adsorpční hmoty molekulových sít 101, 102, 103, 104.

Jak jsou síta v příloženém výkresu (obr. 2) znázorněna, jsou možné čtyři sledy provozních cyklů molekulových sít 101, 102, 103, 104, které jsou uvedeny v následující tabulce.

T a b u l k a

Fáze	Molekulová síta v provozním cyklu			
	A	B	C	D
adsorpce	104	103	101	102
chlazení	103	101	102	104
ohřev	102	104	103	101
regenerace	101	102	104	103

Z výše uvedené tabulky vyplývá, že po provozním cyklu A, který je cyklem znázorněným na obr. 2 a při němž je molekulové síto 101 ve fázi regenerace, molekulové síto 104 ve fázi adsorpce a molekulové síta 103 a 102 jsou ve fázi chlazení resp. ohřevu, následuje cyklus B, pak provozní cyklus C a konečně provozní cyklus D, po kterémžto cyklu D opět následuje provozní cyklus A, přičemž se pak provozní cykly opakují v uvedeném sledu.

Tak je ze čtyř molekulových sít 101, 102, 103, 104 jednotlivě a střídavě jedno ve fázi regenerace, jedno ve fázi ohřevu, jedno ve fázi chlazení a jedno ve fázi adsorpce.

V mnoha případech je nutné vyrábět z důvodů skladování kapalných čpavek, ochlazený na teplotu -33°C a nacházející se pod atmosférickým tlakem. V takových případech je destilační cyklus, znázorněný na obr. 1, přeměněn v cyklus, znázorněný na obr. 3, přičemž na obr. 3 jsou zařízení, shodná se zařízeními na obr. 1, označena stejnými vztahovými značkami jako na obr. 1.

Na obr. 3 se kapalná čpavek, získaná z horního konce destilační kolony 52 pracující při vyšším tlaku, odvádí potrubím 76 napojeným na horní konec kolony 52 a nechá se expandovat ve dvou nádržích 68, 69, přičemž tlak v první nádrži 68 odpovídá tlaku v destilační koloně 53 pracující při nižším tlaku a tlak v druhé nádrži 69 odpovídá atmosférickému tlaku.

Páry vzniklé v první nádrži 68, se odvádějí potrubím 77 a potrubím 74, napojeným na horní konec destilační kolony 53 pracující za nižšího tlaku, přičemž potrubí 77 je zaústěno do potrubí 74, se smísí s roztokem čpavku určeným k destilaci, přiváděným potrubím 51 ze čpavkové absorpční kolony, načež se pak kondenzují v chladiči 54 vestavěném do potrubí 51, zatímco páry, vzniklé ve druhé nádrži 69, se odvádějí potrubím 78 napojeným na nádrž 68, mísí s částí zbylého vodného absorpčního roztoku odváděného ze dna destilační kolony 53, pracující při nižším tlaku, a vedeného v potrubí 43, kterážto část v roztoku je vedena potrubím 79 odbočujícím z uvedeného potrubí 43, a kondenzují se pak v chladiči 66, z něhož se pak zkondenzované odvádějí pomocí čerpadla 67 a mísí se s roztokem čpavku určeným k destilaci, který se přivádí potrubím 51 napojeným na čpavkovou absorpční kolonu 34.

Ochlazený kapalná čpavek se shromažďuje v nádrži 70, do níž ústí potrubí 76, které je napojeno na destilační kolonu 52 pracující při vyšším tlaku.

Příklad

Při provozu podle tohoto příkladu provedení se vyrobí 1 536 t NH_3 za den.

$40\,000\text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$ metanu o teplotě 25°C a tlaku 4,5 MPa se přehřívá na teplotu 550°C . K tomuto množství metanu se přimísí $140\,000\text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$ páry o teplotě 550°C . Takto získaná směs se potom rozdělí následujícím způsobem:

$22\,000\text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$ metanu a $77\,000\text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$ H_2O se zavede do zařízení pro primární reformování a

$18\,000\text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$ metanu a $63\,000\text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$ H_2O se zavede do zařízení pro terciární reformování.

Do zařízení pro primární reformování se dodává teplo. Při teplotě 815°C se zde získá $128\,840\text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$ plynů majících následující složení:

CH_4	6,82 objemového %
CO	4,80 objemového %
CO_2	5,87 objemového %
H_2	37,86 objemového %
H_2O	44,65 objemového %.

Tyto plyny se zavedou do zařízení pro sekundární reformování společně s $54\,700\text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$ vzduchu přehřátého na teplotu 550°C .

Získá se $186,213\text{ Nm}^3$ plynů, které mají teplotu 275°C a následující složení:

Získá se $186,213 \text{ Nm}^3$ plynů, které mají teplotu $1\ 275\ ^\circ\text{C}$ a následující složení:

CO	7,92 objemového %
CO ₂	3,89 objemového %
H ₂	27,06 objemového %
N ₂ +Ar	23,20 objemového %
H ₂ O	37,98 objemového %.

Z trubek zařízení pro terciární reformování vychází $114\ 480 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ plynů o teplotě $970\ ^\circ\text{C}$. Tyto plyny mají následující složení:

CH ₄	1,10 objemového %
CO	9,90 objemového %
CO ₂	4,72 objemového %
H ₂	48,59 objemového %
H ₂ O	35,69 objemového %.

Tyto plyny se smísí s plyny přicházejícími ze zařízení pro sekundární reformování. Tím se získá $300\ 693 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ plynů, které mají teplotu $1\ 182\ ^\circ\text{C}$ a následující složení:

CH ₄	0,42 objemového %
CO	8,68 objemového %
CO ₂	4,21 objemového %
H ₂	35,22 objemového %
N ₂ +Ar	14,37 objemového %
H ₂ O	37,10 objemového %

Tyto plyny odevzdají teplo trubkám zařízení pro terciární reformování a vystupují z tohoto zařízení s teplotou $670\ ^\circ\text{C}$. Po dalším ochlazení v chladiči vstupují do vysokoteplotního konvertoru při teplotě $360\ ^\circ\text{C}$.

Z tohoto konvertoru vychází $300\ 693 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ částečně konvertovaných plynů, které mají teplotu $437\ ^\circ\text{C}$. Tyto plyny mají následující složení:

CH ₄	0,42 objemového %
CO	2,08 objemového %
CO ₂	10,80 objemového %
H ₂	41,81 objemového %
N ₂ +Ar	14,37 objemového %
H ₂ O	30,52 objemového %.

Tyto plyny se potom ochladí v dalším chladiči na teplotu $220\ ^\circ\text{C}$ a vstupují potom do nízkoteplotního konvertoru. Z tohoto konvertoru vychází s teplotou $244\ ^\circ\text{C}$. Získá se $300\ 693 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ surového syntézního plynu, který má následující složení:

CH ₄	0,42 objemového %
CO	0,21 objemového %
CO ₂	12,67 objemového %
H ₂	43,68 objemového %
N ₂ +Ar	14,37 objemového %
H ₂ O	28,65 objemového %.

Po tepelné výměně v dalších chladičích jsou plyny vedeny do absorpční kolony za účelem odstranění oxidu uhličitého. Získají se plyny v množství $178\,031\text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$, které mají následující složení:

CH_4	0,71 objemového %
CO	0,36 objemového %
CO_2	0,10 objemového %
H_2	73,55 objemového %
N_2	23,89 objemového %
Ar	0,31 objemového %
H_2O	1,08 objemového %.

Tyto plyny potom jdou do metanačního reaktoru. Po tepelné výměně a ochlazení se získá $173\,479\text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$ (vztaženo na suchý plyn) syntézního plynu, který má teplotu $40\text{ }^\circ\text{C}$, tlak MPa a následující složení:

CH_4	1,20 objemového %
H_2	73,97 objemového %
N_2	24,52 objemového %
Ar	0,31 objemového %..

K tomuto plynu se přidá $17\,150\text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$ směsi $\text{N}_2 + 3\text{H}_2$ pocházející z kryogenní jednotky. Získaná směs se potom stlačí v kompresoru na tlak 5,5 MPa a smísí se s recyklovanými plyny z hlavy čpavkové absorpční kolony, načež se získaná směs stlačí na tlak 6 MPa a po vysušení a přehřátí na teplotu $380\text{ }^\circ\text{C}$ se vede do syntézního reaktoru.

Rychlost plynů vstupujících do syntézního reaktoru je $1\,027\,704\text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$. Tyto plyny mají následující složení:

$\text{CH}_4 + \text{Ar}$	10,00 objemových %
H_2	67,10 objemového %
N_2	22,40 objemového %
NH_3	0,50 objemového %.

Z uvedeného reaktoru vystupuje $940\,494\text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$ plynů, které mají teplotu $420\text{ }^\circ\text{C}$ a následující složení:

$\text{CH}_4 + \text{Ar}$	10,9 objemového %
H_2	52,7 objemového %
N_2	19,9 objemového %
NH_3	9,5 objemového %

Po tepelné výměně a strippingu H_2O v sušicím systému se tyto plyny ochladí na teplotu okolí a zavedou do absorpční kolony, kde se absorbuje velký podíl NH_3 slabým amoniakálním roztokem. Na výstupu z kolony mají plyny rychlost $855\,908\text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$ (vztaženo na suchý plyn). Tyto plyny mají (vztaženo na suchý plyn) následující složení:

$\text{CH}_4 + \text{Ar}$	12,0 objemových %
H_2	65,6 objemového %
N_2	21,8 objemového %
NH_3	0,6 objemového %.

Z tohoto množství tvoří $21\,833\text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$ drenáž, zatímco zbytek tvoří recykl. Slabý amoniakální roztok má teplotu $40\text{ }^\circ\text{C}$ a rychlost průtoku $128\,019\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$. Má následující složení:

NH_3	10 hmotnostních %
H_2O	90 hmotnostních %.

Získaný koncentrovaný roztok má teplotu 40°C , rychlost průtoku $192\,019\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ a následující složení:

NH_3	40 hmotnostních %
H_2O	60 hmotnostních %.

Páry přicházející z destilační kolony mají tlak $0,5\text{ MPa}$, rychlost průtoku $33\,082\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ a složení:

NH_3	88 hmotnostních %
H_2O	12 hmotnostních %.

K těmto parám se přidá amoniakální roztok (koncentrovaný) a takto získaná směs se vede do kondenzoru-absorbéru, kde se páry absorbují roztokem. Přitom se získá $225\,101\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ roztoku, který má teplotu 40°C a následující složení:

NH_3	47,05 hmotnostního %
H_2O	52,95 hmotnostního %.

Po předehřátí se roztok destiluje v destilační koloně, přičemž se získá roztok, mající tlak $1,8\text{ MPa}$, teplotu 130°C , průtokovou rychlost $161\,101\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ a složení:

NH_3	26 hmotnostních %
H_2O	74 hmotnostních %.

Z téže destilační komory odchází $64\,000\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ kapalného amoniaku, který má teplotu 40°C a tlak $1,75\text{ MPa}$ a který se odvádí do zásobníku.

Amoniakální roztok odcházející z téže destilační kolony se mžikově destiluje v destilační koloně pracující při teplotě $0,5\text{ MPa}$. Získá se $128\,019\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ amoniakálního roztoku, který má teplotu 125°C a obsahuje 10 hmotnostních % NH_3 . Tento roztok se po ochlazení vede do amoniakového absorbéru.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby čpavku získáním syntézního plynu z uhlovodíků jejich primárním reformováním vodní parou a sekundárním reformováním vzniklé plyné směsi kyslíkem a následnou syntézou čpavku, vyznačený tím, že se část výchozích uhlovodíků smíšených s vodní parou podrobí terciárnímu reformování, přičemž se teplo potřebné pro terciární reformování dodává plynou reakční směsí odcházející ze sekundárního reformování a syntéza čpavku se provádí za absolutního tlaku nižšího než $9,8\text{ MPa}$, výhodně za tlaku $3,92$ až $7,84\text{ MPa}$, při sušení plynu přiváděného do stupně syntézy čpavku molekulovými sítí, přičemž čpavek obsažený ve zreagovaném plynu odcházejícím ze stupně syntézy čpavku se absorbuje ve vodě a takto získaný roztok čpavku se destiluje ve dvou destilačních kolonách pracujících za různých tlaků.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako terciárního reformování použije reformování smíšeného typu spočívající v tom, že se terciárně reformovaná směs bezprostředně před výměnou tepla smísí s plynou směsí ze sekundárního reformování.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že se regenerování molekulových sít provádí alespoň částí zreagovaného plynu, odcházejícího ze stupně syntézy čpavku, a tento plyn se potom odvádí do stupně absorpce čpavku.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že se k sušení plynu, přiváděného do stupně syntézy čpavku, používá čtyř molekulových sít, z nichž je střídavě v každém provozním cyklu jedno ve fázi regenerace, jedno ve fázi ohřevu, jedno ve fázi chlazení a jedno ve fázi adsorpce.

5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačený tím, že se zreagovaný plyn, odcházející ze stupně syntézy čpavku, před svým zavedením na molekulové síto ve fázi regenerace ochladí, přičemž se ohřeje vysušený plyn odcházející z molekulového síta ve fázi adsorpce.

6. Způsob podle bodů 1 až 5, vyznačený tím, že se zreagovaným plynem, odcházejícím z molekulového síta ve fázi regenerace, před jeho zavedením do stupně absorpce čpavku předejde vysušený plyn, přicházející z molekulového síta ve fázi adsorpce.

7. Způsob podle bodů 1 až 6, vyznačený tím, že se zahřívání molekulového síta ve fázi ohřevu provádí teplem, odvedeným molekulovému sítu ve fázi chlazení.

8. Způsob podle bodů 1 až 7, vyznačený tím, že se část vysušeného plynu, přicházejícího z molekulového síta ve fázi adsorpce, vede na molekulové síto ve fázi chlazení a od tohoto síta k molekulovému sítu ve fázi ohřevu.

9. Způsob podle bodů 1 až 8, vyznačený tím, že se plyn, odcházející z molekulového síta ve fázi ohřevu, odvádí do stupně absorpce čpavku.

10. Způsob podle bodů 1 až 9, vyznačený tím, že se plyn, odcházející ze stupně absorpce čpavku, vede po přidání čerstvé syntézní směsi a po stlačení do molekulového síta ve fázi adsorpce.

11. Způsob podle bodů 1 až 10, vyznačený tím, že se destilace roztoku čpavku provádí tak, že se roztok čpavku určený k destilaci po smíšení s parami čpavku, vycházejícími z horního konce destilační kolony pracující za nižšího tlaku, vede do destilační kolony pracující za vyššího tlaku, z jejího dna se částečně destilovaný roztok čpavku vede do destilační kolony pracující za nižšího tlaku a kapalný čpavek se získává na horním konci kolony pracující za vyššího tlaku, zatímco zbylý roztok se odtahuje ze dna kolony pracující za nižšího tlaku.

12. Způsob podle bodů 1 až 11, vyznačený tím, že k destilaci určený roztok čpavku smíšený s parami čpavku, vystupujícími z horního konce destilační kolony, pracující za nižšího tlaku, se podrobí před zavedením do kolony pracující za vyššího tlaku kondenzaci za účelem kondenzace par čpavku, s výhodou v chladiči typu s tenkou stékající vrstvou.

13. Způsob podle bodů 1 až 11, vyznačený tím, že se k destilaci určený roztok čpavku smíšený s parami čpavku, vystupujícími z horního konce destilační kolony pracující za nižšího tlaku, před zavedením do destilační kolony pracující za vyššího tlaku předejde zbylým roztokem, odtahovaným ze dna destilační kolony pracující za nižšího tlaku.

14. Způsob podle bodů 1 až 13, vyznačený tím, že se kapalný čpavek, získaný z horního konce destilační kolony pracující za vyššího tlaku, nechá expandovat za vzniku touto expanzí, po případném zkondenzování smísí s roztokem čpavku určeným k destilaci.

15. Způsob podle bodů 1 až 14, vyznačený tím, že se kapalný čpavek, získaný z horního konce destilační kolony pracující za vyššího tlaku, nechá expandovat ve dvou stupních, přičemž se tlak v prvním stupni upraví podle tlaku v destilační koloně pracující za nižšího tlaku, a tlak ve druhém stupni se upraví na atmosférický tlak, a páry vzniklé v prvním stupni se smísí s roztokem čpavku určeným k destilování, zatímco páry, vzniklé ve druhém stupni se smísí s částí zbylého roztoku, odváděného ze dna destilační kolony pracující za nižšího tlaku, zkondenzují se a smísí s roztokem čpavku určeným k destilaci.

3 výkresy

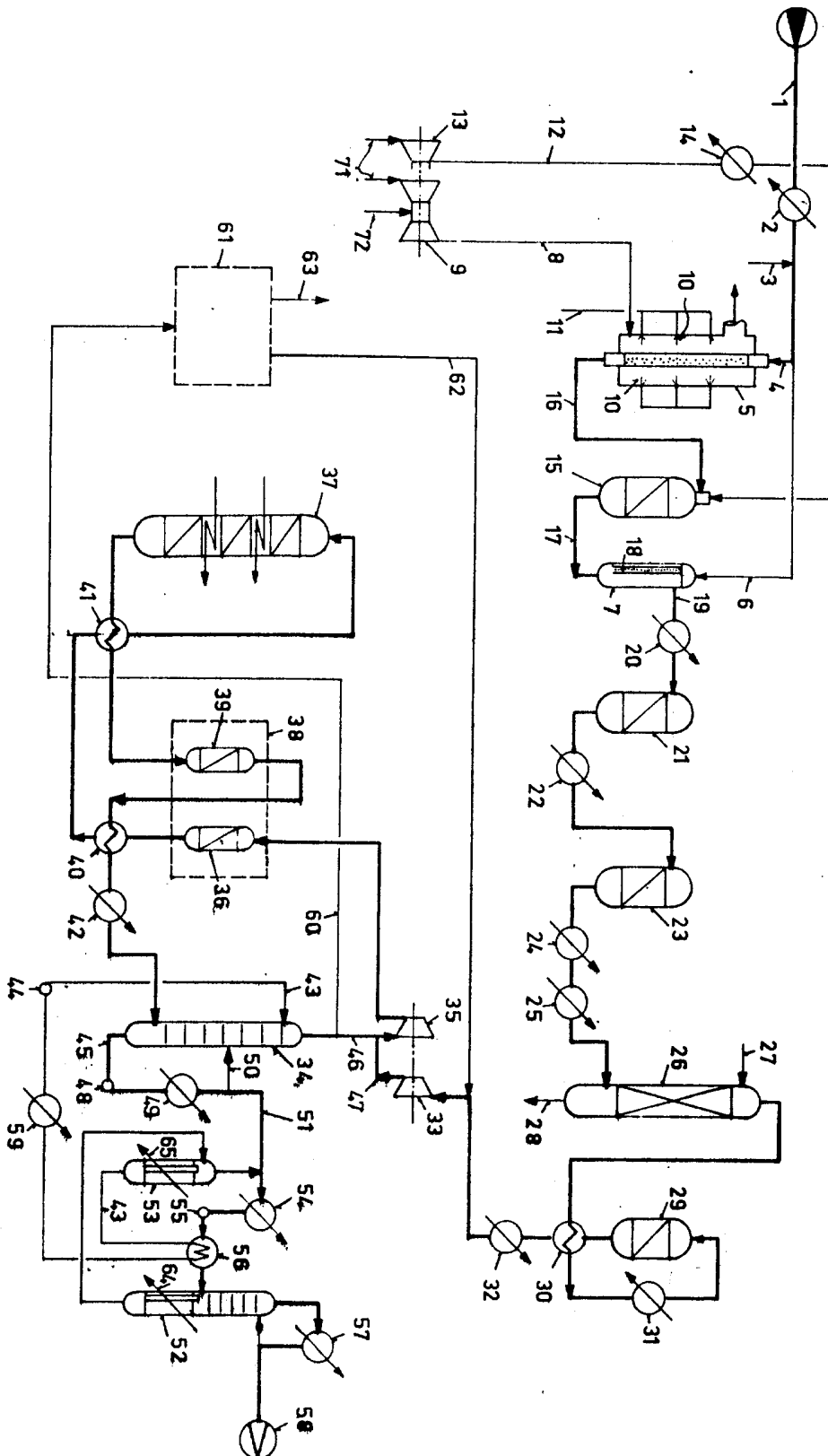


Fig. 1

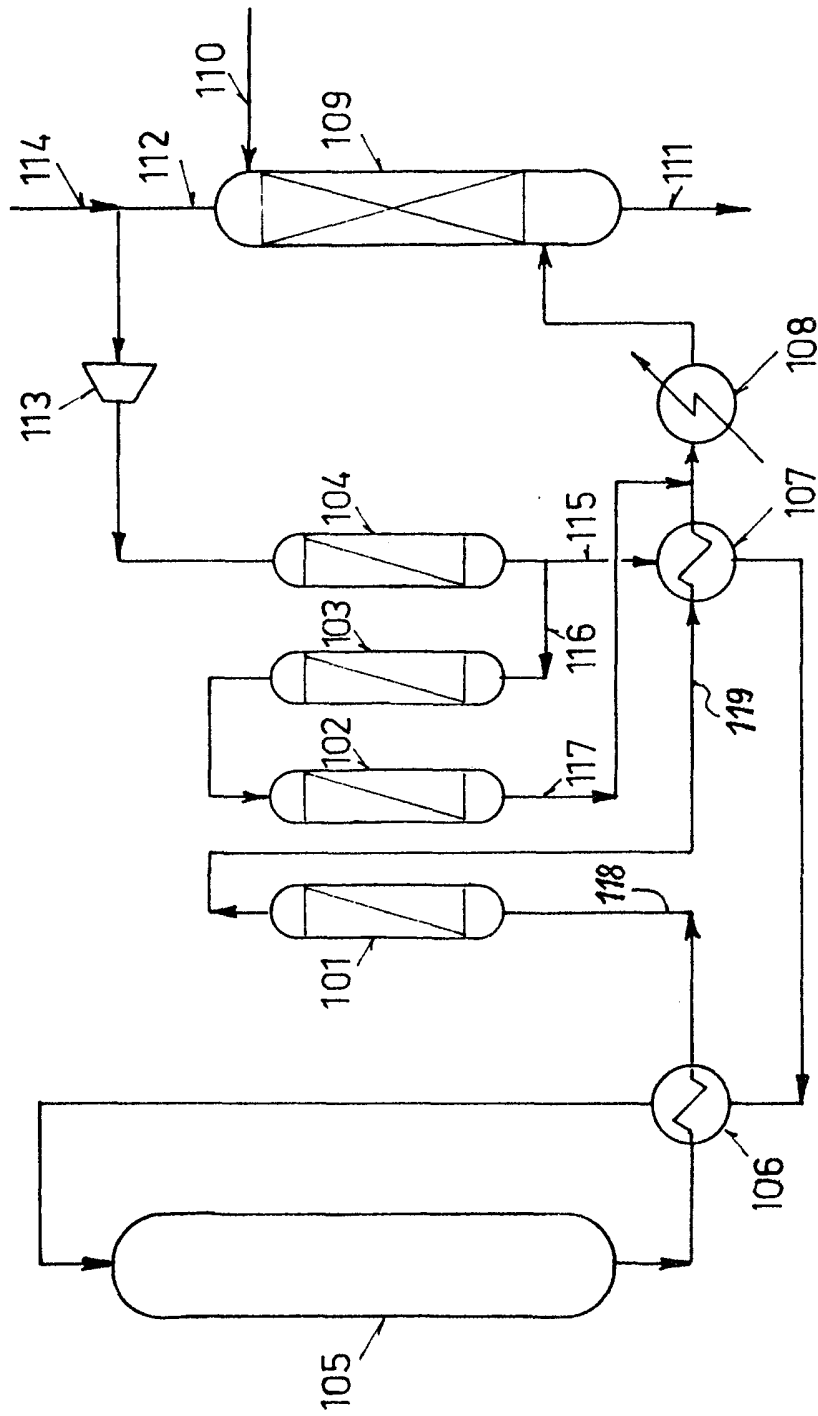


Fig. 2

