



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 131928

(51) Int. Cl.² C 01 C 1/12, C 01 B 2/30

(21) Patentsøknad nr. 4316/70

(22) Inngitt 12.11.70

(23) Løpedag 12.11.70

(41) Alment tilgjengelig fra 19.05.71

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 20.05.75

(30) Prioritet begjært 15.11.69, 29.05.-, 27.08.70 Italia,
nr. 24469 A/69, 25266 A/70, 29055 A/70

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for å behandle gassene i
ammoniakksyntesen.

(71)(73) Søker/Patenthaver SNAM PROGETTI S.p.A.,
Corso Venezia 16, Milano,
Italia.

(72) Oppfinner GUADALUPI, Mario,
Milano, Italia.

(74) Fullmektig Siv.ing. Audun Kristensen.

(56) Anførte publikasjoner BRD patent nr. 531499 (12k-1/04), 469840 (12i-31/20)
BRD utl. skrift nr. 1244746 (12k-1/04)
US patent nr. 1664997 (23/198)
Ullmann: Encyclopedia der Technische Chemie,
Band I, side 399.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for behandling av gassene fra en ammoniakksyntesereaktor som drives ved et trykk på 30 - 300 kp/cm² fortrinnsvis 80 - 150 kp/cm², omfattende behandling av gassene med vann eller fortynnet ammoniakkløsning for absorpsjon av ammoniakk og tørring av restgassene og frisk tilførselsgass ved kondensering av vannet i en varmeveksler, hvorefter gassene tilbakeføres til kretsløpet, og det særegne ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er kombinasjonen av de nye trinn a) og c) og de i og for seg kjente trinn b) og d) omfattende:

a) absorpsjon av ammoniakk-innholdet i gassen fra syntesereaktoren ved anvendelse av vann eller fortynnet ammoniakk-løsning som absorpsjonsvæske i et film-absorpsjonsapparat, som omfatter en loddrett mangerørsvarmeveksler, hvori gassen som inneholder ammoniakk strømmer oppover inne i rørene i motstrøm med en væskefilm som strømmer nedover på innsiden av rørene, og hvor absorpsjonsvarmen fjernes med kjølevæske, f.eks. vann, som strømmer på utsiden av rørene, for derved å oppnå en sterk ammoniakkløsning med opp til 80 vektprosent ammoniakk og et rest-innhold av ammoniakk i gassen som forlater film-absorpsjonsapparatet på 0,2 - 0,5 molprosent.

b) dehydratisering av en gassblanding, som består av den gass som forlater film-absorpsjonsapparatet og frisk tilførselsgass, ved varmeutveksling med allerede avkjølte, tørre gasser i en varmeveksler, for derved å oppnå en svak ammoniakk-løsning,

c) injeksjon av flytende ammoniakk i gassen etter at den har kommet ut fra varmeveksleren under b) for vasking av gassen og absorpsjon av den gjenværende vannmengde i gassen i den injiserte ammoniakk, slik at vanninnholdet i gassen reduseres til 2 - 3 ppm, og

d) separering av den flytende sterke ammoniakk-løsning fra den tørre gass erholdt under c) i en separator og anvendelse av den erholdte sterkt avkjølte tørre gass som kjølemedium i varmeveksleren under b).

Det er vel kjent at i ammoniakksynteseanlegg utføres separasjonen av ammoniakk fra de uomsatte gasser som forlater syntesereaktoren vanligvis ved fraksjonert kondensasjon, først i en vannavkjølt kondensator, og deretter i en eller flere kondensatorer som avkjøles ved fordampning av ammoniakk.

Tilførsel av den friske synteseblandingen skjer vanligvis etter det siste kondensasjonsstrinn som avkjøles ved fordampning av ammoniakk, for å fjerne vannet i den nevnte tilførsel. Hensikten med oppfinnelsen er en fremgangsmåte for en fullstendig behandling av den gass-strøm som forlater ammoniakksyntesereaktoren, både med hensyn til ammoniakkseparasjon og dehydratiseringen av den strøm som skal resirkuleres og frisk tilførselsstrøm idet man, som det vil gå frem av de følgende eksempler og beskrivelse, oppnår adskillige økonomiske og arbeidsmessige fordeler i forhold til drift i tidligere kjente anlegg.

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen blir den gass-strøm som forlater syntesereaktoren, etter en mulig varmegjenvinning og avkjøling, sendt til et filmabsorpsjonsapparat.

I det nevnte filmabsorpsjonsapparat strømmes gass-strømmene oppover i motstrøm med en væskefilm, bestående enten av vann eller fortynnet ammoniakk-løsning, som absorberer den ammoniakk som er tilstede i gass-strømmen. Den nevnte apparatur er utstyrt med kjøleinnretninger for å fjerne varmen fra absorpsjonen av ammoniakk.

Ved hjelp av sterk avkjøling av væskefilmen og av massetransporten ved motstrømmen, blir det oppnådd meget sterke ammoniakkløsninger. Den skrubbede gass som forlater filmabsorpsjonsapparatet har derimot et meget lavt ammoniakkinnhold (0,2 - 0,5 molprosent) og er mettet med vann.

Etter utlufting av de inerte gasser, for å holde deres mengde på en konstant konsentrasjon i kretsløpet, blir den friske tilførselsstrøm tilsatt til gass-strømmen fra filmabsorpsjonsapparatet for hele strømmen sendes til dehydratiseringstrinnet.

Dehydratiseringen utföres ved å injisere flytende ammoniakk i gass-strømmen og ved adiabatisk fordampning forårsakes en sterk avkjøling og kondensasjonen av vannet i denne gass-ström.

Anvendelse av en passende varmeveksler mellom den fuktige gass-ström og den tørre gass-ström gjør det mulig å nå meget lave metnings-temperaturer ($-25 - -30^{\circ}\text{C}$) ved hjelp av bare en liten mengde fordampet ammoniakk. Den injiserte flytende ammoniakk er i overskudd med hensyn til den absolutt nödvendige mengde og dette overskuddet fjernes fra kretslöpet som en sterk ammoniakklösning; ammoniakkovetskuddet og fölgelig konsentrasjonen av utlöpslösningen, styres slik at man ikke får mer enn 2 - 3ppm vann i den tørre gass.

Etter ammoniakkinjiseringen sendes strömmen til en separator hvori den ovenfor nevnte sterke ammoniakklösning og en törret gass-ström blir separert; de törre gassene sendes etter å ha passert som en kjøleväske gjennom en varmeveksler i motström med fuktig ström enten til en kompressor eller til andre passende anordninger og blir så resirkulert til syntesereaktoren.

Mesteparten av det vann som forefinnes i de fuktige gassene blir kondensert inne i varmeveksleren og fjernet som en svak ammoniakklösning og det gjenværende vannet blir fjernet med en sterk ammoniakklösning som kommer fra separatoren.

Ammoniakklösningen dannet på denne måte blir så sendt til en destillasjonssone hvor ammoniakken på kjent måte blir separert fra vannet med en höy grad av renhet, d.v.s. 99,9%.

Vedrörende törkemetoden skal det bemerkes at vann har en höy opplösningshastighet i ammoniakk og jo större kontaktflaten mellom gassene som behandles og den flytende ammoniakk er, dess hurtigere foregår opplösningen.

Siden fordampningen av flytende ammoniakk krever en viss tid kan disse forhold anvendes for å oppnä en utmerket dehydratisering av gassene uten å mette dem med ammoniakk; ved at man reduserer kontakt-tiden.

For dette formål injiseres flytende ammoniakk i gass-strømmen ved hjelp av en passende innretning som tilveiebringer en meget høy kontaktflate slik at man kan oppnå en redusert kontakt-tid med de nevnte resultater.

Dette trinn kan fordelaktig utføres ved å øke gass-hastighetene ved hjelp av en venturidyse; flytende ammoniakk blir da injisert i dette apparat og den høye turbulens som oppnås fremskaffer en stor kontaktflate.

Nedenfor venturidysen anbringes en separator eller andre passende innretninger for å redusere kontaktflaten.

Jo større kontaktflaten er, desto nærmere kan den nevnte separator anbringes, for derved å oppnå en utmerket dehydratisering uten å mette gassene med ammoniakk, idet den reduserte kontakt-tid ikke er lang nok for å fordampe store mengder av ammoniakk, mens store kontaktflater gir god dehydratisering.

I det tilfelle at den produserte ammoniakk helt eller delvis skal benyttes ved produksjon av urinstoff, er det mulig helt eller delvis å benytte den oppnådde ammoniakk-vannløsning fra filmabsorpsjonsapparatet for å absorbere det karbondioksyd som er tilstede i de rå ammoniakksyntesegasser, i, og som kommer fra omdannelses-trinnet for karbonmonooksyd; denne absorpsjon finner sted under slike betingelser at det produseres ammoniumkarbamat, som deretter blir sendt til omdannelse til urinstoff, mens de karbondiosydfrie gassene, etter mulig videre bearbeidelse etter kjente metoder, blir sendt til dehydratisering og til ammoniakksyntesen. Ammoniakk-syntesegassene bestående av $3\text{H}_2 + \text{N}_2$ blir vanligvis fremstilt ved forsiktig oksydasjon av hydrokarboner (d.v.s. ved damprefor-mering, partiell oksydasjon med O_2 , etc.); de produserte gasser blir sendt til videre operasjoner, d.v.s. karbonmonooksyd-omdannelse, og fjernelse av karbondioksyd og resterende oksyderte karbonforbindelser.

Med fremgangsmåte ifølge den foreliggende oppfinnelse er det mulig å unngå to meget kostbare separasjonstrinn som finnes i moderne

anlegg for produksjon av ammoniakk, d.v.s. trinnet for fjernelse av karbondioksyd med regenerasjon av løsningsmidlet og trinnet for separasjon av ammoniakk.

Derfor, i passende apparatur som tillater en stor kontaktflate mellom gassene og væskene, kan den oppnådde løsning av ammoniakkvann fra prosessen ifølge den foreliggende oppfinnelse helt eller delvis anvendes for å fjerne karbondioksyd fra de rå ammoniakk-syntese-gasser, for på denne måte å oppnå en ammoniumkarbamatløsning som deretter omsettes til urinstoff.

Absorpsjonen av karbondioksyd kan passende utføres i det trykkområdet som vanligvis benyttes i urinstoff-synteseprosessen. Som nevnt ovenfor blir gassene som er befridd for karbondioksyd sendt til ammoniakksyntesereaktoren etter at de har passert gjennom andre kjente operasjoner.

Oppfinnelsen vil kunne forstås bedre med henvisning til det etterfølgende eksempel og de vedføyde tegninger, hvori en spesiell utførelsesform for oppfinnelsen beskrives, uten det tidligere nevnte absorpsjonstrinnet for CO_2 .

Med henvisning til den nevnte tegning blir utstrømningen fra syntesereaktoren 1, ved et trykk varierende fra 80 - 180 kg/cm^2 , etter en mulig varmegjenvinnelse og avkjøling (ikke vist på tegningen) sendt gjennom ledningene 6 til et filmabsorpsjonsapparat 2 hvori gass-strømmen strømmer oppover inne i vertikale rør i motstrøm med en væskefilm som strømmer nedover rørenes innside og absorberer ammoniakken i gassene. Den nevnte væske kan enten være vann eller en svak ammoniakkløsning og blir ført til filmabsorpsjonsapparatet 2 gjennom ledningen 10.

Absorpsjonsvarmen fra ammoniakken fjernes med vann som strømmer på utsiden av rørene, idet det nevnte vann tilføres gjennom ledningen 11 og går ut gjennom ledningen 12.

En sterk ammoniakkløsning kommer ut gjennom ledningen 7 fra bunnen av filmabsorpsjonsapparatet og fra toppen av dette gjennom ledningen 8

131928

kommer gass-strømmen ut med et meget lavt rest-innhold av ammoniakk, d.v.s. 0,2 - 0,5 molprosent, praktisk talt mettet med vann og etter utluftning av de inerte gasser gjennom ledningen 9, blir den friske tilførselsstrømmen tilsatt gjennom ledningen 13.

Den resulterende gass-strøm sendes gjennom ledningen 14 til varmeveksler 3 hvori mesteparten av varmeinnholdet blir frigitt til de avkjølte tørre gasser som kommer inn gjennom ledningen 18 og som kommer fra separatoren 4.

Denne avkjølingen forårsaker kondensasjon av mesteparten av vanninnholdet i gassene, og på denne måte kan det fra bunnen av varmeveksleren 3, gjennom ledningen 15 tas ut en svak ammoniakkløsning.

Tørkingen blir fullført ved at man i de gassene som kommer fra varmeveksleren 3 gjennom ledningen 17, injiserer flytende ammoniakk som ved adiabatisk fordampning i gass-strømmen forårsaker avkjøling av denne og følgelig kondensasjon av vanninnholdet. Den nevnte flytende ammoniakk blir sendt til ledningen 17 gjennom ledningen 16.

Den resulterende blanding kommer inn i separatoren 4, en sterk ammoniakkløsning tas ut fra bunnen av denne gjennom ledningen 19, en tørket gass-strøm forlater den nevnte separator gjennom ledningen 18 og inneholder nå ikke mer enn 2 - 3 ppm vann og blir sendt som kjølevæske til varmeveksleren 3; gassene går så gjennom ledningene 20 og 21 til kompressoren 5, som resirkulerer dem til syntese-reaktoren 1.

Det følgende eksempel spesifiserer betingelser og fordeler ved behandlingen av gassene i ammoniakksyntesen ved fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelse.

Eksempel

Dette eksempel refererer seg til et synteseanlegg for produksjon av 1200 tonn/dag ammoniakk.

En strøm på 780.930 Nm³/t forlater syntesereaktoren; den nevnte

ström har følgende sammensetning ved et trykk på 125 atmosfærer absolutt:

H ₂	58,99 volum%
N ₂	19,68 "
CH ₄	7,58 "
Ar	3,25 "
NH ₃	10,50 "

Etter avkjøling av den nevnte gass-ström til 40°C blir den sendt til bunnen av filmabsorpsjonsapparatet 2.

48.969 kg/t av en ammoniakklösning (10 volum%) ble sendt til toppen av filmabsorpsjonsapparatet.

108.865 kg/t ammoniakklösning med 60 volum% ammoniakk forlot filmabsorpsjonsapparatet 2 gjennom ledningen 7 og 701.190 Nm³/t vaskede gasser gikk ut gjennom ledningen 8.

De nevnte gasser, ved en temperatur på 45°C, hadde følgende sammensetning basert på tørr tilstand;

H ₂	65,59 volum%
N ₂	21,90 "
CH ₄	8,40 "
Ar	3,61 "
NH ₃	0,50 "

vann til metning 525 kg/t.

10.900 Nm³/t av de nevnte gasser ble utluftet gjennom ledningen 9. Den friske tilførselsblanding, tilsatt gjennom ledningen 13, hadde følgende egenskaper:

Strömningshastighet	142.170 Nm ³ /t
Sammensetning:	
H ₂	74,17 volum%
N ₂	24,92 "
CH ₄	0,82 "
Ar	0,29 "

vann til metning 60 kg/t.

131928

De to gass-strømmer ble blandet før de ble sendt til varmeveksleren

3. Hele strømmen hadde følgende egenskaper:

Strømningshastighet	832.460 Nm ³ /t
Trykk	122 absolute atmosfærer
Temperatur	44°C
Sammensetning (på tørr basis)	
H ₂	68,08 volum%
N ₂	22,35 "
CH ₄	7,12 "
Ar	3,04 "
NH ₃	0,41 "

vann til metning 607 kg/t.

Ved utløpet av varmeveksleren hadde strømmen følgende egenskaper:

- a) gass
 - temperatur -18,5°C
 - vanninnhold 35 kg/t
- b) ammoniakkløsning
 - strømningshastighet 818 kg/t
 - ammoniakkinnhold 30 vekt%
 - vanninnhold 70 vekt%

Den injiserte ammoniakk utgjorde 10.665 kg/t og fordampet nesten fullstendig, den avkjølte gass-strømmen fra -18,5°C til -28°C. Separatoren 4 ga ved likevekt;

- a) 350 kg/t av 90 vekt% ammoniakkløsning
- b) 846.000 Nm³/t gasser med følgende sammensetning;

H ₂	66,0 volum%
N ₂	22,0 "
CH ₄	7,0 "
Ar	3,0 "
NH ₃	2,0 "
H ₂ O	< 3 ppm

Fra det som er nevnt ovenfor er det helt tydelig hvilke økonomiske og arbeidsmessige fordeler denne fremgangsmåte tilveiebringer.

Disse fordeler skriver seg fra en utmerket absorpsjon av ammoniakk i film-absorpsjonsapparatet, idet absorpsjonen fremmes ved de avkjølingsanordninger som benyttes i det nevnte apparat, som fjerner den absorpsjonsvarme som utvikles.

Fordelene ved den nye tørkemetode for resirkulering av gassene og for den friske tilførselsstrøm er også tydelige, idet den nevnte metode med meget enkelt utstyr tillater en meget god tørking og på samme tid medfører en meget god termisk effektivitet.

Det er også verd å nevnte at fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelsen kan benyttes i vanlige prosesser for fremstilling av ammoniakk på den måten at enten bare absorpsjonstrinnet med film-absorpsjonsapparatet eller bare dehydratiseringstrinnet for resirkulerte og friske tilførselsgasser med ammoniakk-bråkjøling og varmeveksler, kan benyttes i anlegg hvor man benytter andre deler av kjente metoder og apparatur.

Patentkrav

1.

Fremgangsmåte for behandling av gassene fra en ammoniakksyntesereaktor som drives ved et trykk på 30 - 300 kp/cm² fortrinnsvis 80 - 150 kp/cm², omfattende behandling av gassene med vann eller fortynnet ammoniakkløsning for absorpsjon av ammoniakk og tørring av restgassene og frisk tilførselsgass ved kondensering av vannet i en varmeveksler, hvoretter gassene tilbakeføres til kretsløpet, k a r a k t e r i s e r t v e d en kombinasjonen av de nye trinn a) og c) og de i og for seg kjente trinn b) og d) omfattende:

a) absorpsjon av ammoniakk-innholdet i gassen fra syntesereaktoren ved anvendelse av vann eller fortynnet ammoniakk-løsning som absorpsjonsvæske i et film-absorpsjonsapparat, som omfatter en loddrett magerørsvarmeveksler, hvori gassen som inneholder ammoniakk, strømmer oppover inne i rørene i motstrøm med en væskefilm som strømmer nedover på innsiden av rørene, og hvor absorpsjonsvarmen

131928

fjernes med kjølevæske, f.eks. vann, som strømmer på utsiden av rørene, for derved å oppnå en sterk ammoniakkløsning med opp til 80 vektprosent ammoniakk og et rest-innhold av ammoniakk i gassen som forlater film-absorpsjonsapparatet, på 0,2 - 0,5 molprosent.

- b) dehydratisering av en gassblanding som består av den gass som forlater film-absorpsjonsapparatet og frisk tilførselsgass, ved varmeutveksling med allerede avkjølte, tørre gasser i en varmeveksler, for derved å oppnå en svak ammoniakk-løsning,
- c) injeksjon av flytende ammoniakk i gassen etter at den har kommet ut fra varmeveksleren under b) for vasking av gassen og absorpsjon av den gjenværende vannmengde i gassen i den injiserte ammoniakk, slik at vanninnholdet i gassen reduseres til 2 - 3 ppm, og
- d) separering av den flytende sterke ammoniakk-løsning fra den tørre gass erholdt under c) i en separator og anvendelse av den erholdte sterkt avkjølte tørre gass som kjølemedium i varmeveksleren under b).

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det for injeksjon av flytende ammoniakk anvendes en venturidyse.

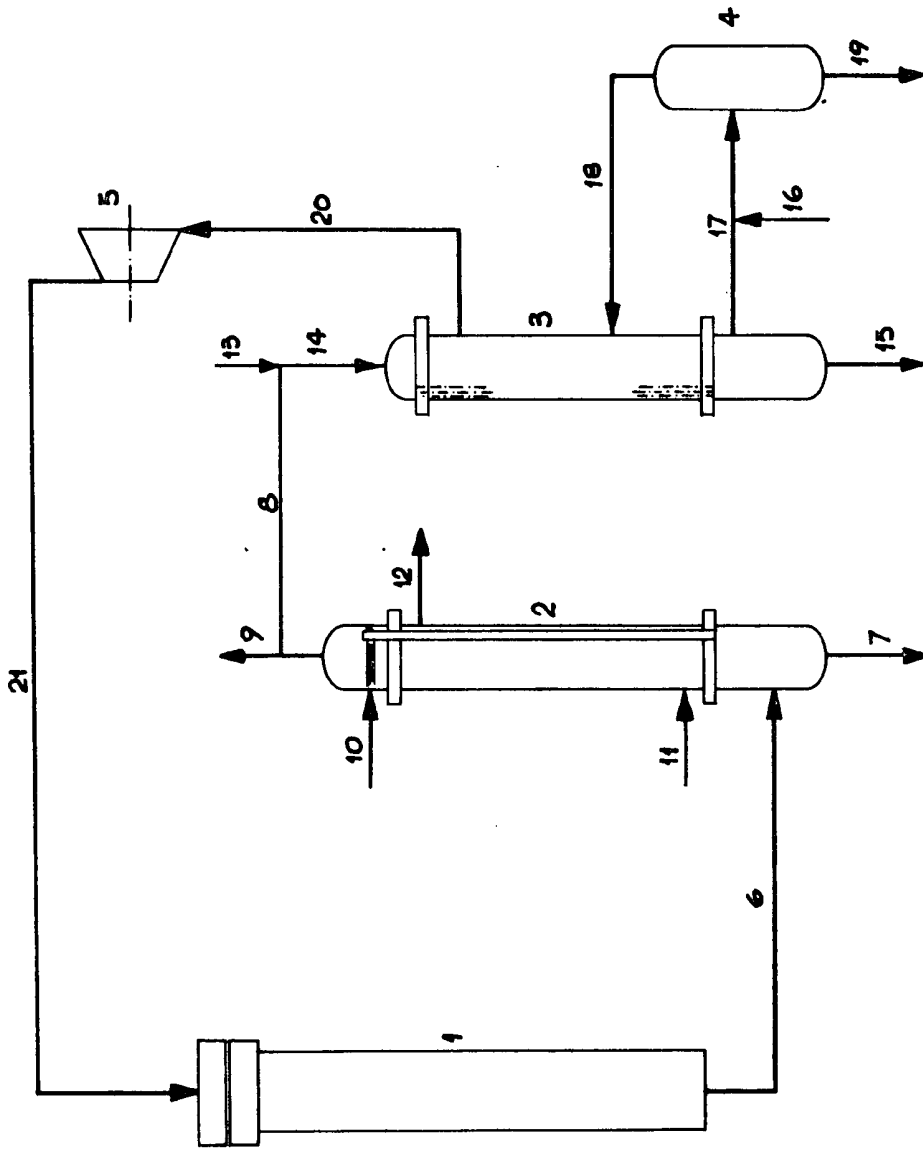


FIG. 1