



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 126930

(13) C2

(51) МПК

C25B 1/04 (2021.01)

C25B 1/01 (2021.01)

C01C 1/02 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2020 02790	(72) Винахідник(и):	Хансен Джон Бьогілд (DK)
(22) Дата подання заявки:	01.10.2018	(73) Володілець (володільці):	ХАЛЬДОР ТОПСЬОЕ А/С, Haldor Topsøes Allé 1, 2800 Kgs. Lyngby, Denmark (DK)
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності:	23.02.2023	(74) Представник:	Шамріна Олена Олексіївна, реєстр. №141
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	РА 2017 00568	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	Hansen John B. Solid Oxide Cell Enabled Ammonia Synthesis and Ammonia Based Power Production // AIChE Annual Meeting, Topical Conference: NH3 Energy+, NH3 Fuel Association. Minneapolis. 2 November 2017. [Інтернет-публікація] URL: https://nh3fuelassociation.org/2017/10/01/solid-oxide-cell-enabled-ammonia-synthesis-and-ammonia-based-power-production/ (Знайдено 11.01.2019)
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	11.10.2017		US 2008/311022 A1, 18.12.2008 CN 106185984 A, 07.12.2016
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	DK		
(41) Публікація відомостей про заявку:	25.06.2020, Бюл.№ 12		
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію:	22.02.2023, Бюл.№ 8		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	PCT/EP2018/076616, 01.10.2018		

(54) СПОСІБ ГЕНЕРУВАННЯ СИНТЕЗ-ГАЗУ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА АМІАКУ**(57) Реферат:**

Винахід стосується одержання синтез-газу для виробництва аміаку. Спосіб включає: подачу суміші пари та стисненого повітря в перший з серії установок електролізу та проходження виходу з однієї установки електролізу до входу в наступну установку електролізу разом з повітрям, при цьому електролітичні установки працюють в ендотермічному режимі, та азотна частина синтез-газу забезпечується шляхом спалювання водню, що утворюється шляхом парового електролізу повітрям, в або між електролітичними установками. Електролітичні установки є переважно стеками електролізу твердооксидних електролітичних комірок (SOEC).

UA 126930 C2

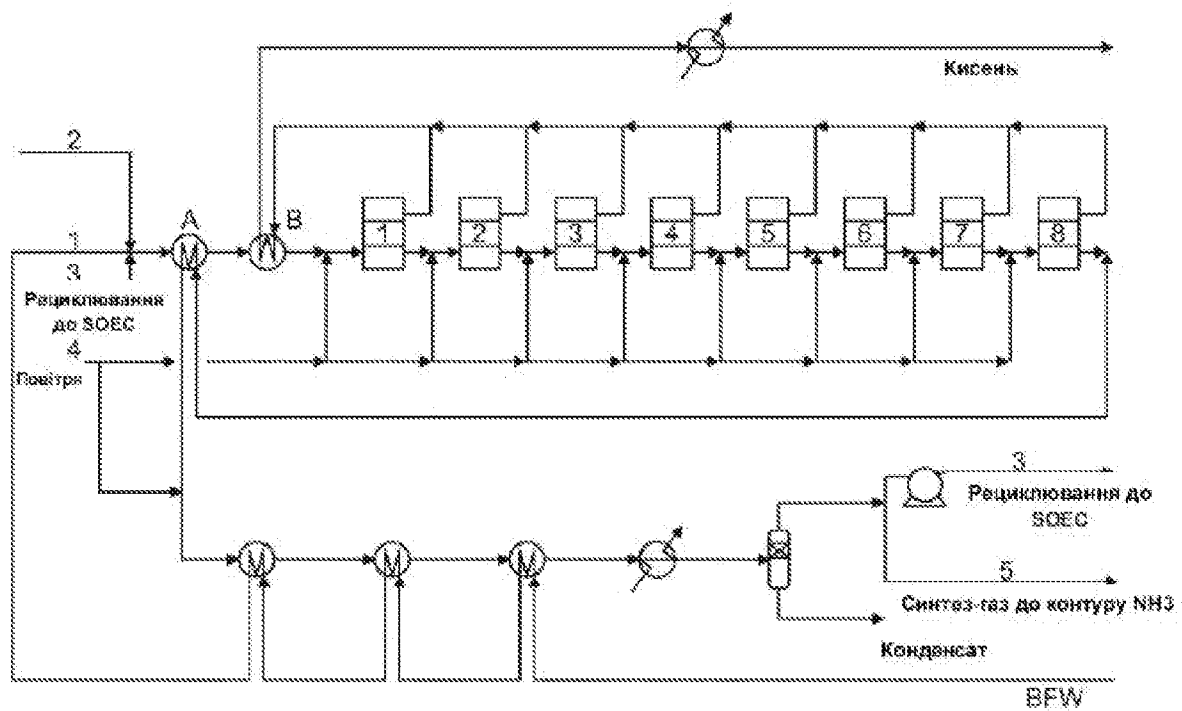
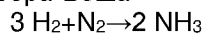


Fig. 1

Представлений винахід стосується нового способу отримання синтез-газу для виробництва аміаку. У конкретному варіанті здійснення способу, синтез-газ отримують шляхом використанням стеків твердооксидних електролітичних комірок (SOEC).

Типова установка для виробництва аміаку спочатку перетворює десульфурований вуглеводневий газ, такий як природний газ (тобто метан) або LPG (зріджений нафтовий газ, такий як пропан та бутан) або петролейний ефір, в газоподібний водень шляхом парового риформінгу. Потім водень об'єднують з азотом для виробництва аміаку за допомогою процесу Габера-Боша



Таким чином, для синтезу аміаку (NH_3) необхідним є газ для синтезу (синтез-газ), що містить водень (H_2) та азот (N_2) в прийнятному молярному співвідношенні приблизно 3:1.

Аміак є однією з хімічних речовин, що найбільш широко виробляється, та синтезується безпосередньо з використанням газоподібного водню та азоту, як реагентів без попередників або побічних продуктів. У газоподібному стані азот в основному доступний у вигляді N_2 , і, зазвичай, його отримують шляхом відокремлення від інших компонентів атмосферного повітря. Виробництво водню (H_2) як і раніше пов'язане з труднощами, і для промислового синтезу аміаку його найчастіше отримують шляхом парового риформінгу метану (SMR) природного газу. Крім того, коли для процесів риформінгу використовується повітря, також вводиться N_2 , що робить установку для розділення повітря непотрібною, але для процесу очищення є необхідним видалення кисневмісних речовин, таких як O_2 , CO , CO_2 та H_2O , для запобігання отруєнню каталізаторів в колоні для синтезу аміаку. Вуглекислий газ є продуктом SMR та може бути відокремлений і відновлений всередині установки. Тому виробництво водню є вкрай необхідним процесом синтезу аміаку, і стало виробництво аміаку є бажаним для зниження споживання первинного джерела, такого як природний газ, та для запобігання викидів CO_2 у процесі.

Основна ідея, що лежить в основі представленого винаходу, полягає в отриманні газу для синтезу аміаку шляхом електролізу, наприклад в стеках SOEC, без необхідності розділення повітря. Звичайно, SOEC може бути використаний для виробництва необхідного водню, але тоді буде потрібний окремий пристрій для розділення повітря. Такі пристрої, особливо дрібномасштабні, дорого коштують. Ідея полягає в тому, щоб спалити повітря всередині установки електролізу, такої як стек SOEC, або між установками і, в основному, використовувати здатність установки відокремлювати кисень від водню.

Таким чином, представлений винахід забезпечує спосіб отримання синтез-газу для виробництва аміаку електролізом, переважно за допомогою стеків SOEC. Спосіб дозволяє уникнути будь-яке використання установки для розділення повітря (криогенної, адсорбції при змінному тиску, тощо) за рахунок використання можливості роботи в ендотермічному режимі, і він забезпечує необхідний азот, шляхом спалювання водню, що утворюється в результаті парового електролізу повітрям. У переважному варіанті здійснення, в якому використовують стеки SOEC, спалювання водню може відбуватися всередині стеків або між окремими стеками.

Більш конкретно, винахід стосується способу отримання газу для синтезу аміаку шляхом електролізу, причому зазначений спосіб включає стадії:

- подачі суміші пари та стисненого повітря в установку електролізу або в першу з серії установок електролізу та

- проходження виходу з однієї установки електролізу до входу в наступну установку електролізу, або разом з повітрям, що додається після кожної установки електролізу, або додаванням повітря лише після останньої установки електролізу,

де електролітичні установки працюють в термонеутральному або ендотермічному режимі, та азотна частина газу для синтезу забезпечується шляхом спалювання водню, що утворюється за рахунок парового електролізу повітрям, в або між установками електролізу.

Ознака додавання повітря лише до і після установки(ок) електролізу призводить до дещо збільшеного споживання енергії, але, з іншого боку, це набагато простіше реалізувати, та все ще можна уникнути розділення повітря.

Установками електролізу переважно є стеки SOEC. Коли як установки електролізу використовуються стеки SOEC, робоча напруга стеків переважно є нижчою так званої термонеутральної напруги, яка є мінімальною термодинамічною напругою, при якій буде працювати ідеально ізольована установка електролізу, якщо немає чистого припливу або відтоку тепла. Спалювання водню, що утворюється шляхом парового електролізу повітрям, може здійснюватися всередині стеків SOEC або між окремими стеками SOEC

У переважному варіанті здійснення, пара, що використовується є парою з контуру синтезу аміаку, яку змішують з рециркулюючим газом для синтезу аміаку.

Коли робоча напруга стеків є нижчою термонеутральної напруги, це означає, що

температура буде зменшуватися в адіабатичному стеку. Потім температуру на вході в наступний стек знову підвищують шляхом спалювання частини водню, що утворився в повітрі, забезпечуючи тим самим азот, необхідний для реакції синтезу аміаку, яка проводиться в окремому циклі синтезу.

5 Добре відомо, що водень, необхідний для синтезу аміаку, може бути забезпечений електролітично, наприклад, шляхом електролізу води, який дійсно практикується в промислових масштабах.

10 Азот, необхідний для синтезу аміаку, потім генерується шляхом розділення повітря, або шляхом криогенного розділення, шляхом адсорбції зі змінним тиском (PSA), або з використанням мембран. Такі окремі установки для розділення повітря становлять вартісну інвестицію, та потребують регулярного обслуговування у випадку PSA або мембран. Представлений винахід усуває зазначені проблеми.

15 Отримання газу для синтезу аміаку шляхом електролізу описано в різних патентах та патентних заявках. Таким чином, спосіб анодного електрохімічного синтезу газу аміаку є описаним в документі US 2006/0049063. Спосіб включає забезпечення електролізу між анодом та катодом, окиснення негативно заряджених частинок, що містять азот та негативно заряджених частинок, що містять водень, присутніх в електроліті на аноді, з утворенням адсорбованих частинок азоту та частинок водню, відповідно, та взаємодію адсорбованих частинок азоту з адсорбованими частинками водню з утворенням аміаку.

20 У документі US 2012/0241328 аміак синтезується, використовуючи електрохімічні та неелектрохімічні реакції. Електрохімічні реакції відбуваються в електролітичній комірці, що має літій-іонно-провідникову мембрану, яка розділяє електрохімічну комірку на анолітну камеру та католітну камеру, остання включає в себе пористий катод, тісно пов'язаний з літій-іонно-провідниковою мембраною.

25 У документі WO 2008/154257 розкритим є спосіб виробництва аміаку, який включає виробництво азоту в результаті спалювання потоку водню, змішаного з повітрям. Водень, який використовується для виробництва азоту в процесі спалювання аміаку, може бути отриманий в результаті електролізу води. Водень, отриманий шляхом електролізу води, також може бути об'єднаний з азотом для виробництва аміаку.

30 До сих пір мало уваги приділялося виробництву аміаку з використанням синтез-газу, який одержують шляхом електролізу, особливо, який генерується з використанням стеків SOEC. Нещодавно був описаний проект та аналіз системи для виробництва "зеленого" аміаку з використанням електроенергії з відновлюваних джерел енергії (Applied Energy 192 (2017) 466-476). В даній концепції електроліз твердого оксиду (SOE) для виробництва водню поєднується з вдосконаленим реактором Габера-Боша, та повітряний сепаратор є включеним для подачі чистого азоту. Виробництво аміаку з нульовим викидом CO₂, як кажуть, можна отримати при зниженні споживаної потужності на 40 % в порівнянні з аналогічними установками.

35 Описаною є гнучка концепція синтезу аміаку з H₂, який періодично генерується (Chem. Ing. Tech. 86 No.5 (2014), 649-657), та яка порівнюється з широко обговорюваними концепціями "енергія-в-газ" на технічному та економічному рівні.

40 Описаним є електролітичний синтез аміаку в розплавлених солях при атмосферному тиску (J. Am. Chem. Soc. 125 No.2 (2003), 334-335), в якому запропоновано новий електрохімічний спосіб з високою ефективністю струму та більш низькими температурами, ніж використовується в процесі Габера-Боша. В даному способі іон нітриду (N³⁻), що утворюється шляхом відновлення азотного газу на катоді, анодно окиснюється та реагує з воднем, утворюючи аміак на аноді.

45 Frattini et al. (Renewable Energy 99 (2016), 472-482) описує системний підхід в оцінці енергії різних відновлюваних джерел енергії, інтегрованих в установки з виробництва аміаку. Вплив трьох різних стратегій інтеграції відновлюваних джерел енергії та збільшення масштабів в процесі синтезу аміаку було досліджено з використанням термохімічного моделювання. Для повної оцінки переваг всієї системи були розглянуті баланс установки, використання додаткових установок та еквівалентні викиди парникових газів.

50 Pfromm (J. Renewable Sustainable Energy 9 (2017), 034702) описує та підсумовує самий останній рівень техніки та, особливо, відновлений інтерес до виробництва аміаку без викопних речовин та можливі альтернативи процесу Габера-Боша.

55 Нарешті, Wang et al. (AIChE Journal 63 No. 5 (2017), 1620-1637) розкриває систему накопичення енергії на основі аміаку, що використовує оборотний твердооксидний паливний елемент під тиском (R-SOFC) для перетворення енергії в поєднанні із зовнішніми процесами синтезу та розкладання аміаку та паровим енергетичним циклом. Чистий кисень, що утворюється як побічний продукт при електрохімічному розщепленні води, використовується для запуску паливного елемента.

Винахід, більш докладно описано в наступному прикладі з посиланням на креслення, що додається, на якому продемонстрована схема одного конкретного варіанту здійснення.

Приклад

Перегріта пара при 400 °C та 40 бар (1), що генерується в контурі синтезу аміаку (2) та в установці електролізу SOEC, що складається з восьми ідентичних стеків SOEC (пронумерованих 1-8), є змішаною з рециркулюючим газом для синтезу аміаку (3), який являє собою суміш водню та азоту, переважно в стехіометричному співвідношенні 3:1. Суміш направляється через перший (А) і другий (В) теплообмінник подачі/скидання, де вона піддається теплообміну з використанням газу, що надходить з боку катода (палива) стеків SOEC та з боку анода (кисню) з стеків SOEC, відповідно. Стиснене повітря (4) при 40 бар надлишкового тиску потім додають у каталітичний пальник (не показано на кресленні), та температура підвищується до 785 °C на вході в перший стек SOEC. Стек працює при 1175 мВ на комірку, що призводить до падіння температури стеку на виході до 692 °C. Стиснене повітря додають до вихідних потоків з першого стеку SOEC в кількості, що призводить до температури 785 °C на другому вході в стек SOEC. Другий стек працює при напрузі 1196 мВ на комірку, що призводить до температури на виході 722 °C. Зазначене додавання повітря повторюється п'ять разів між стеками (загальна кількість стеків SOEC дорівнює восьми).

Після теплообміну з паром на вході та рециркулюючим газом в першому теплообміннику (А), додавали додаткове повітря, так що кінцева газова композиція являла собою газ у стехіометричному співвідношенні для синтезу аміаку, і покривалася потреба в парі для установки SOEC. Додаткову пару на додаток до кількості, що генерується в контурі синтезу аміаку, отримують шляхом охолодження газу після кінцевої точки додавання повітря.

Нарешті, неконвертована пара конденсується в конденсаторі (С), і газ розділяється на два потоки: один потік (3) повторно стискається та рециркулюється до входу установки SOEC, в той час як інший потік (5) додатково стискається і висушується, та потім спрямовується до циклу синтезу аміаку.

Для уникнення отруєння каталізатора в контурі синтезу аміаку, CO₂ повинен бути кількісно видалений з повітря, що використовується. Це може бути здійснено відомими фізичними або хімічними способами видалення CO₂ та/або метануванням CO₂ і CO, які будуть утворюватися в установці SOEC, в реакторі метанування перед подачею синтез-газу (5) до контуру синтезу.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб одержання газу для синтезу аміаку шляхом електролізу, де зазначений спосіб включає стадії:

- подачі суміші пари та стисненого повітря в установку електролізу або в першу з серії установок електролізу та

- проходження виходу з однієї установки електролізу до входу в наступну установку електролізу, або разом з повітрям, що додається після кожної установки електролізу, або додаванням повітря лише після останньої установки електролізу,

де електролітичні установки працюють в термонеутральному або ендотермічному режимі, та азотна частина газу для синтезу забезпечується шляхом спалювання водню, що утворюється шляхом парового електролізу повітрям, в або між установками електролізу.

2. Спосіб за п. 1, в якому повітря додають лише до і після установки(ок) електролізу.

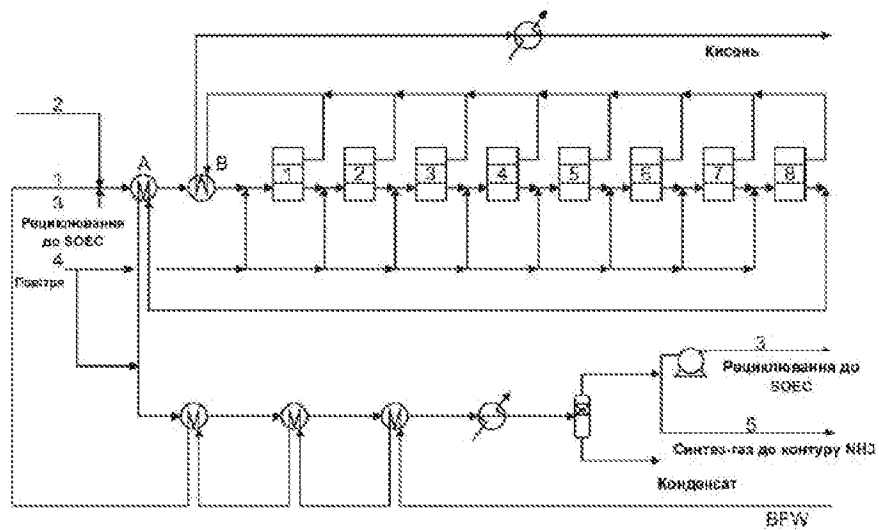
3. Спосіб за п. 1 або 2, в якому установка(и) електролізу являє собою/являють собою стеки твердооксидних електролітичних комірок (SOEC).

4. Спосіб за п. 2, в якому робоча напруга стеків є нижчою так званої термонеutralної напруги.

5. Спосіб за п. 3 або 4, в якому спалювання водню, отриманого шляхом парового електролізу повітрям, здійснюють в середині стеків SOEC або між окремими стеками SOEC.

6. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому пара, що використовується, є паром з контуру синтезу аміаку.

7. Спосіб за п. 6, в якому пара є змішаною з рециркулюючим синтез-газом.



Фіг. 1