



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 3659/88

(51) Int.Cl.⁵ C 01 C 1/04

(22) Indleveringsdag: 01 jul 1988

(41) Alm. tilgængelig: 02 jan 1990

(44) Fremlagt: 07 jan 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: -

(71) Ansøger: *Haldor Topsøe A/S; Nymøllevej 55; 2800 Lyngby, DK

(72) Opfinder: Haldor Frederik Axel *Topsøe; DK

(74) Fuldmægtig: Kontor for Industriel Eneret

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af ammoniak

(56) Fremdragne publikationer

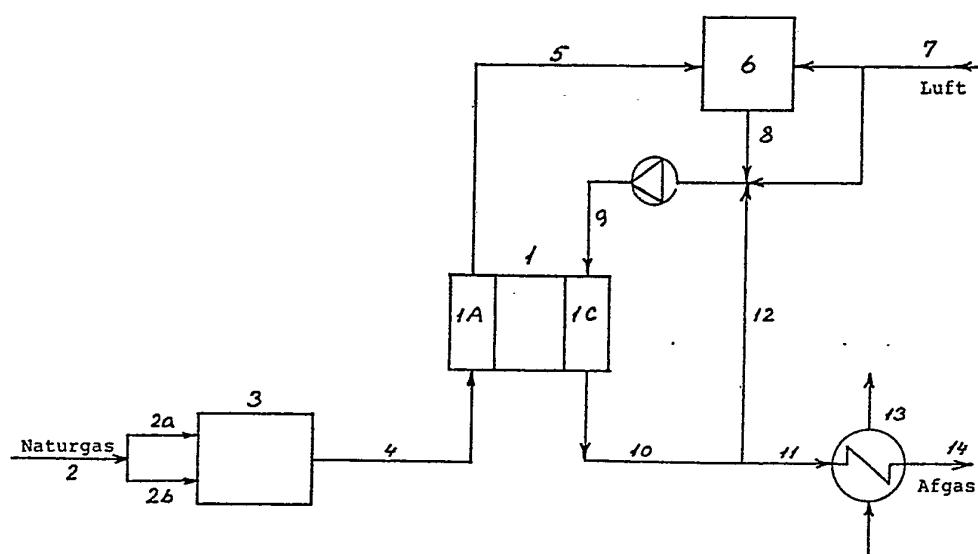
Andre publikationer. Patent Abstract of Japan, Abstract of
JP 60-59672, vol. 9, nr. 193, publ.
85-04-06

(57) Sammendrag:

3659 - 88

Ved fremstilling af ammoniak i et konventionelt ammoniakanlæg opnår man en væsentlig forbedret procesøkonomi ved at inkorporere en brændselcelle i ammoniakanlægget. En kuldioxidholdig gasstrøm opnået under ammoniakfremstillingen føres til brændselcellens katodegassløjfe og/eller en fra procesanlægget udgående rensed gasstrøm indeholdende en eller flere komponenter der kan bruges som brændsel til brændselcellen føres til dennes anodekammer, og endelig føres afgangsgas der er brugbar som brændsel fra brændselcellens anodekammer til procesanlægget. Der opnås en forbedret elektricitetsproduktion i brændselcellen og den kuldioxidholdige strøm der fremkommer i ammoniakanlægget udnyttes, mens den normalt er et spildprodukt.

3659-88

FIG. 1

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde, ejendommelig ved det i krav 1's kendetegnende del angivne, til fremstilling af ammoniak ved integrering af en smeltet karbonat-brændselscelle (MCFC; Molten Carbonate Fuel
5 Cell) eller en indre reforming smeltet karbonat-brændselscelle (IRMCFC) i et konventionelt procesanlæg til fremstilling af ammoniak.

Ved industriel produktion af ammoniak omsættes nitrogen fra luften med hydrogen fra en hydrogenkilde, fx
10 en kulbrinte eller forgasset kul. Ammoniaksynteseprocessen kræver en væsentlig mængde mekanisk energi til supplementsgas og recirkulationskompressor, procesluftkompressor og kølekompressor.

Procesanlæg til fremstilling af ammoniak er velkendte. De består i princippet af to hoveddele, dvs. en forreste ende til fremstilling af en passende syntesegas og en syntesesløjfe.
15

Den forreste ende indeholder en eller flere reformingenheder hvor der tilsættes vanddamp og fortrinsvis også luft og hvor der sker omdannelse af kulbrinter til en hydrogenrig gas, en shift-enhed til omdannelse af kulmonoxid, der er biprodukt fra reformingenheden, til hydrogen og kuldioxid, en enhed til fjernelse af kuldioxid og en metaniseringseenhed som omdanner de sidste spor af kuloxider til metan. Kuldioxidet fjernes fra supplementsgasen og udluftes ofte til atmosfæren hvis anlægget ikke er indrettet til omdannelse af den producerede ammoniak til urinstof.
20
25

Det har nu vist sig muligt at forbedre den totale energibalance i ammoniakprocessen ved integrering af
30 brændselsceller af smeltet karbonattypen i et konventionelt ammoniakprocesanlæg, hvorved der opnås mulighed for at bruge en rensset gas indeholdende hydrogen såvel som afgangsgasser med kuldioxid på meget effektiv
35 måde.

Brændselsceller og specielt smeltet karbonat-brændselsceller er velkendte i teknikken (se J.R. Selman og T.D. Claar, "Proceedings of the Symposium on Molten Carbonate Fuel Cell Technology", Proceedings Volume 84-13, The Electrochemical Society, INC.). I en brændselscelle omdannes kemisk energi direkte til elektrisk energi. En brændselscelle omfatter elektroder, en katode og en anode. Elektroderne virker som katalytiske reaktionssteder hvor brændstoffet og oxidationsmidlerne omdannes elektrokemisk til elektricitet, vand eller kuldioxid og varme. Da elektriciteten produceres som jævnstrøm omdannes den hensigtsmæssigt til vekselstrøm før brugen, fx til at tilfredsstille behovet (eller noget af behovet) i et procesanlæg.

Ved anoden oxideres brændslet elektrokemisk til afgivelse af elektroner, der ledes gennem et ydre kredsløb til katoden hvor elektronerne bindes til oxidationsmidlet. Kredsen sluttes af ioner som ledes gennem en elektrolyt fra den ene elektron til den anden.

Smeltet karbonat-brændselsceller kendes i to principielt forskellige former, nemlig simple smeltet karbonat-brændselsceller (MCFC) og indre reforming smeltet karbonat-brændselsceller (IRMCFC; Internal Reforming Molten Carbonate Fuel Cells). Hovedegenskaberne af disse to former for smeltet karbonat-brændselsceller er angivet i tabel 1:

30

35

Tabel 1

	MCFC	IRMCFC
Elektrolyt	$K_2CO_3-Li_2CO_3$	$K_2CO_3-Li_2CO_3$
Elektrolytbærer	$LiAlO_2$	$LiAlO_2$
Elektroder (katalysatorer)	Ni, NiO	Ni, NiO
Anodebrændsel	H_2, CO	Naturgas, H_2, CO
Katodeoxidant	Luft + CO_2	Luft + CO_2
Temperatur, °C	600-700	600-700
Tryk	<120 psia (<8,437 kg/cm ² abs.)	<120 psia (<8,437 kg/cm ² abs.)
Cellespænding, V	<0,85	<0,85
Urenhedstolerance	Intet H_2S	Intet H_2S
Anodisk reaktion (eksempel)	$H_2+CO_3^{2-} \rightarrow H_2O(g)+CO_2+2e^-$	$CH_4+2H_2O \rightarrow CO_2+4H_2$ $4H_2+4CO_3^{2-} \rightarrow 4CO_2+4H_2O+8e^-$
		Total $CH_4+4CO_3^{2-} \rightarrow 5CO_2+2H_2O+8e^-$
Katodisk reaktion (eksempel)	$CO_2+\frac{1}{2}O_2+2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	$4CO_2+2O_2+8e^- \rightarrow 4CO_3^{2-}$
Bruttoreaktion	$H_2+\frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O(g)$	$CH_4+2O_2 \rightarrow CO_2+2H_2O$
Brændsel anvendt i eksemplet	H_2	CH_4

Det ses af tabel 1 at en MCFC bruger hydrogen og/eller kulmonoxid som brændsel og behøver en oxidant der indeholder oxygen (luft) og kuldioxid.

Det ses endvidere at produktionen af elektricitet vil bevirke vandring af karbonationer fra katoden til anoden og at der produceres CO_2 ved anoden og forbruges samme mængde ved katoden. Derfor behøves der en kontinuerlig overførsel af kuldioxid fra anoden tilbage til katoden - "kuldioxidfejning". Kuldioxidfejning gennemføres som regel ved efterforbrænding af udstødningsgassen fra anoden. Denne efterforbrænding bevirker en mærkbar nedsættelse af den opnåelige omdannelse af brændsel til elektricitet.

Som det ses i tabel 1 kan en IRMCFC bruge metan (naturgas), hydrogen og/eller kulmonoxid som brændsel og behøver et oxidationsmiddel indeholdende oxygen (luft) og kuldioxid.

Ved anoden produceres der kuldioxid. En IRMCFC som er isoleret fra et kemisk procesanlæg vil behøve "kuldioxidfejning" på i hovedsagen samme måde som en MFCF.

Benævnelsen "brændselscelle" bruges i det følgende også i betydningen ansamlinger af brændselsceller. Normalt bruges brændselsceller i serier, stabler, for at tilvejebringe tilstrækkelig spænding.

Kombinationen eller integrationen af kemiske procesenheder og brændselscelle-procesenheder er kendt i princippet.

J. H. Altseimer et al. nævner i Fuel Cell Seminar, oktober 26-29, 1986, Sheraton El Conquistador Tucson, Arizona, anvendelse af brændselsceller i jordolieraffineringsindustrien som supplerende energikilde til eksisterende kraft- og dampudviklingssystemer. Imidlertid gives der ikke nogen nærmere beskrivelse af integrationen af brændselsceller i raffineringsprocesser.

Det har således været foreslået at integrere en varmevekslingsreformer som beskrevet i fx dansk patentansøgning nr. 1266/85 og en brændselscelle (en fosforsyre-brændselscelle). I henhold til denne idé reformes brændsel i
5 form af naturgas ved en reaktion med damp til hydrogen, der udnyttes i brændselscellen til produktion af elektrisk kraft. Udstødningsgassen fra anoden udnyttes som brændsel i reformeren og damp udviklet fra spildvarmen fra brændselscellen udnyttes i reformingprocessen.

10 Europæisk patentansøgning nr. A2-0-170277 beskriver et kraftanlæg der bruger en smeltet karbonat-brændselscelle, en reformer til reforming af brændsel til en reaktionsgas for cellens anode og en brænder til brænding af udstødningsgassen fra anoden og til at forsyne katoden med
15 brændt udstødningsgas.

US US patentskrift nr. 4.522.894 til Hwang et al. beskriver et brændselscelle-kraftanlæg der udnytter en autotermisk reformingproces på stedet, som udnytter udvikling af det hydrogenrige brændsel som skal føres til brændselscellens anodeside. Afgangsgasen fra katoden føres til
20 den autotermiske reaktor og afgangsgassen fra anoden føres til den katalytiske brænder for at forvarme indgangsstrømmen til reformeren.

US patentskrift nr. 3.488.226 til Baker et al.
25 viser en proces til udvikling af hydrogen ud fra kulbrinter ved dampreforming ved lavt tryk og udnyttelse deraf i smeltet karbonat-brændselsceller. Reformingreaktionen udføres i en varmevekslingsrelation med brændselscellen, hvorved varme fra brændselscellen understøtter den endotermiske reforming-reaktion. Reforming-reaktionstrinnet finder
30 sted på en katalysator som er anbragt i brændselscellens anodekammer. Det brugte brændsel fra anoden afbrændes for at bevirke yderligere varme til den endotermiske reforming-reaktion.

35 Britisk patentskrift nr. 1.309.517 til Fischer et al. beskriver en brændselscelle til omdannelse af forbrændings-enthalpi fra kulbrinter til elektrisk energi. Nogle

af de udviklede udstødningsgasser strømmer sammen med uforbrugt forbrændingsluft i modulerne gennem en porøs katalysator hvor de brændes for at dække varmebehovene for den endotermiske reforming-reaktion på anoderne i brændselscellemodulerne.

US patentskrift nr. 4.524.113 til Lesieur beskriver drivning af et smeltet karbonat-brændstofcelle ved at man bringer brændselscellens katalysator-indeholdende anode i kontakt med metanol i nærværelse af vand. På denne måde reformes metanolen ved reaktion med damp inde i brændstofcellen til dannelselse af kulmonoxid, kuldioxid og hydrogen, der bruges som brændsel for anoden.

Fra Patent Abstract of Japan, bind 9. nr. 193 af 6. april 1985, sammendrag af japansk patentskrift nr. 60-59762, er det kendt at bruge en hydrogen-, nitrogen- og argonholdig rensegas, udviklet i en alkalisk brændselscelle og praktisk taget fri for CO og CO₂, som hydrogenkilde i en alkalisk brændselscelle.

Denne proces kan ikke umiddelbart sammenlignes med den foreliggende fordi alkaliske brændselsceller er meget forskellige fra brændselsceller af typerne MCFC og IRMCFC. Men med det forbehold taget i betragtning kan det siges at der ved den foreliggende fremgangsmåde i sammenligning med den kendte opnås den fordel at man kan udnytte ikke blot rensegassen, men også kuldioxidet i stedet for at bortlede det, se fx omstående eksempler.

Hovedtrækkene ved den foreliggende fremgangsmåde er at man

- a) fører en kuldioxidholdig strøm vundet under ammoniakfremstillingsprocessen til katodegassløjfen i brændselscellen og eventuelt
- b) fra procesanlægget fører en rensegasstrøm indeholdende en eller flere komponenter der er brugbare som brændsel i en brændselscelle til dennes anodekammer, samt

c) fører afgangsgas der er brugbar som brændsel fra brændselscellens anodekammer til den forreste ende af procesanlægget.

5 Ved en foretrukken udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen er den kuldioxidholdige strøm en afgangsgasstrøm fra en kuldioxid-udvindingsenhed. En sådan kuldioxidrig strøm udluftes som regel.

10 Mange procesanlæg behøver højtryksdamp, fx som en del af fødegassen til en reformer. Ligeledes kan mange procesanlæg udnytte højtryksdamp som drivkraft.

Ved en anden foretrukken udførelsesform bruges overskudsvarme produceret af brændselscellen til udvinding af højtryksdamp, der kan bruges i procesanlægget.

15 Fremgangsmåden ifølge opfindelsen beskrives i det følgende nærmere under henvisning til tegningen, på hvilken

fig. 1 viser et proces-principskema for et MCFC brændselscellesystem,

20 fig. 2 et proces-principskema for et IRMCFC brændselscellesystem,

fig. 3 et proces-principskema for integrationen mellem et MCFC og et ammoniakanlæg,

fig. 4 et proces-principskema for integrationen mellem en IRMCFC og et ammoniakanlæg og

25 fig. 5 et proces-principskema for et konventionelt ammoniakanlæg der udnytter naturgas som råmateriale.

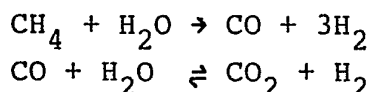
I figurerne viser pile strømningsretninger. Brudte linjer bruges til mulige forbindelser og/eller strømningsretninger.

30 Figurerne er forenkede og ikke alle de enkelte enheder, varmevekslere, pumper etc. er vist. Ej heller er

alle praktiske installationer eller forbindelser vist. De elektriske forbindelser og installationer som vedrører brændselscellen er ikke vist.

- Fig. 1 viser et proces-principskema for et MCFC brændstofcellesystem. I dette principskema angiver
- 1 en brændselscelle indeholdende en anode 1A, en katode 1C og en elektrolyt,
 - 2 en tilførselsledning for naturgas der anvendes som råmateriale, idet 2a angiver indgangen for procesgassen og 2b indgangen for brændsel,
 - 3 en dampreformer-enhed,
 - 4 en overførselsledning for tilberedt fødemateriale fra reformeren til brændstofcellen,
 - 5 en overførselsledning for afgangsgas fra anoden til en efterforbrændingsenhed,
 - 6 en efterforbrændingsenhed,
 - 7 en tilførselsledning for luft,
 - 8 en afgangsgasledning fra efterforbrændingsenheden,
 - 9 en fødegasledning til katoden, forsynet med en blæser,
 - 10 en afgangsgasledning fra katoden,
 - 11 en udblæsningsledning (renseledning),
 - 12 en ledning til recirkulation af afgangsgasser fra katoden,
 - 13 en koger til genvinding af spildvarme (WHR), og
 - 14 en afgangsledning.

I reformeren 3 omdannes en del af den naturgas der tilføres gennem ledningen 2a ved dampreforming i henhold til reaktionerne



Som følge heraf produceres der en fødegas som egner sig til brændselscellen. En typisk sammensætning er, regnet i rumfangs% på tør basis:

76,0% H_2
 15,1% CO
 7,7% CO_2
 1,2% CH_4

5

Fødegassen overføres gennem ledningen 4 til anoden 1A i brændselscellen 1. I brændselscellen omdannes fødegassen som det fremgår af foranstående tabel 1. Omdannelsen er imidlertid ikke fuldstændig og vil som regel være ca. 90%. Udstødningsgasen vil typisk have følgende sammensætning, ligeledes udtrykt som rumfangs% på tør basis:

5,4% H_2
 3,6% CO
 89,9% CO_2
 1,1% CH_4

15

Denne udstødningsgas overføres gennem ledningen 5 til efterforbrændingsenheden 6 hvor alle de brændbare stoffer omdannes til CO_2 og H_2O ved omsætning med luft der tilføres gennem ledningen 7.

20

Den resulterende afgangsgas, ekstra luft og en del af katode-afgangsgassen tilført gennem ledningen 12 blæses via katode-fødegasledningen ind i brændselscellen 1's katodekammer 1C.

25

Den resulterende netto-afgangsgas føres gennem ledningen 11 til spildvarme-udvindingskogerens 13 og afgår herfra via afgangsledningen 14.

En smule mere end 50% af den nedre varmegærdi af det i anodekammeret 1A omsatte hydrogen omdannes til elektricitet. Resten fremkommer som spildvarme.

30

Effektiviteten af brændstofcellesystemet - produceret elektricitet divideret med nedre varmegærdi af den tilførte naturgas (dvs. strømmen 2) er som regel 40-45%. Den mængde brændbare gasser der brændes i efterforbrændingsenheden 6 svarer til ca. 10% af naturgasforbruget.

35

Fig. 2 viser et proces-principskema for et IRMCFC brændselscellesystem. I dette principskema har reference-

tallene 1-14 samme betydninger som angivet ovenfor. Derudover er

- 15 en varmeveksler som overfører varme mellem råmateriale-
gassen og anode-udstødningsgassen,
 - 5 16 en transportledning,
 - 17 en rensningsenhed for brændsel,
 - 18 en overførselsledning for ren fødegas,
 - 19 en recirkulationsledning med en blæser, og
 - 20 en overførselsledning for nettoanodeafgangsgas.
- 10 Den gennem ledningen 2a tilførte naturgas forvarmes i varmeveksleren 15 og føres til rensningsenheden 17 for brændsel, hvor et muligt svovlindhold nedsættes til under den meget lave grænse som er nødvendig for at tilfredsstille brændselscellers tolerancegrænse. Den rene fødegas
- 15 føres til anodekammeret 1A i brændselscellen 1 gennem ledningen 18, sammen med recirkuleret afgangsgas der tilføres gennem ledningen 19. Anode-afgangsgassen i ledningen 5 recirkulerer delvis gennem ledningen 19 og nettomængden overføres til efterforbrændingsenheden 6 via varmeveksleren
- 20 15. De brændbare komponenter i afgangsgasen og luft omdannes i efterforbrændingsenheden til CO_2 og H_2O . Den resulterende gas 8, ekstra luft og en del af katode-afgangsgassen udtaget via ledningen 12 blæses ind i katodekammeret 1C i brændselscellen 1 gennem katode-fødegasledningen 9.
- 25 Katode-afgangsgassen deles i en del som recirkuleres gennem ledningen 12 på den ene side og netto-afgangsgas som føres til spildvarme-udvindingskogerens 13 gennem ledningen 11 og bortledes derfra gennem ledningen 14.
- I sammenligning med den i fig. 1 viste installation
- 30 med en brændselscelle af MCFC-type er den ydre reformer 3 udeladt. Naturgassen omdannes til hydrogen inde i anodekammeret over en passende katalysator. Ved udskiftning af den ydre reforming med en indre reforming kan effektiviteten af brændselscellesystemet - som defineret ovenfor
- 35 (fig. 1) - forøges fra 40-45% til lidt over 60%. Imidlertid vil, som i tilfælde af et system med en MCFC, en betragtelig del, 12-14%, af naturgasen blive omdannet til

varme i forbindelse med kuldioxidfejningen.

- Fig. 3 viser et proces-principskema for integrationen ifølge opfindelsen mellem et MCFC og et ammoniakanlæg. Ammoniakanlægget eksemplificeres her ved en konventionel opbygning som udnytter naturgas som fødegas og som brændsel. I fig. 3 betegner
- 20 en tilførselsledning for råmateriale,
 - 21 en indgangsledning for luft,
 - 22 en tilførselsledning for brændsel,
 - 10 23 en fælles ledning for brændsel udefra og recirkuleret anode-afgangsgas,
 - 24 den forreste ende af et ammoniakanlæg,
 - 25 en kompressor for syntesegas,
 - 26 ammoniak-syntesesløjfen,
 - 15 27 en udgangsledning for produceret ammoniak,
 - 28 en renseledning fra ammoniaksyntesesløjfen,
 - 29 en brændselscelle indeholdende en anode 29A og en katode 29C,
 - 30 en udblæsningsledning for nettoafgangsgas fra katoden,
 - 20 31 en ledning til recirkulation af katode-afgangsgas,
 - 32 en recirkulationspumpe,
 - 33 en spildvarmekoger,
 - 34 et luftindtag,
 - 25 35 en ledning for en kuldioxidstrøm fra den forreste ende af ammoniakanlægget, og
 - 36 en ledning for anode-afgangsgas fra brændselscellen 29 til den forreste ende 24 af ammoniakanlægget.
- Indretningen af anlægget til syntese af ammoniak
- 30 er konventionel, dvs. at en naturgasstrøm 20 føres til den forreste ende 24, der indeholder bl.a. enheder til afsvovling, primær reforming, sekundær reforming, kulmonoxidshiftreaktion, fjernelse af kuldioxid og til slut metanering for at rense gassen for tilbageværende kuloxider.
 - 35 Den resulterende syntesegas komprimeres i kompressoren 25 og føres til en konventionel ammoniaksyntesesløjfe 26. Fra sløjfen eller kredsløbet 26 udtages der en produktstrøm

27 af ammoniak. En rensestrøm eller udblæsningsstrøm 28 indeholdende hydrogen, nitrogen og inaktive gasser såsom metan og argon bortledes for at holde indholdet af uvirk-
 5 Denne rensestrøm føres til anoden 29A i en MCFC 29 som brændsel, og den resulterende anode-afgangsgas 36 sættes til renseledningen 22 til den forreste ende 24. Strømmen 35 fra en kuldioxid-bortledningsenhed fra ammoniakanlæggets forreste ende forenes med en luftstrøm 34 og føres
 10 til en katode-gasrecirkulationssløjfe 31, 32, 33 i MCFC-enheden som oxidationsmiddel. Af katode-afgangsgassen recirkuleres hovedparten gennem recirkulationsledningen 31 ved hjælp af recirkulationspumpen 32. Resten af katode-afgangsgassen 30 udblæses. Den i MCFC-enheden udviklede varme
 15 bruges i spildvarmekogeren 33 til udvikling af damp som udnyttes i anlægget som procesdamp eller til at drive kompressorer, turbiner og andre hjælpeorganer.

Fig. 4 viser et proces-principskema af integrationen ifølge opfindelsen mellem IRMCFC og et ammoniakanlæg.
 20 I dette principskema har referencetallene 20-33 samme betydning som i fig. 3, og
 28a er en ledning til overførsel af hydrogen-rensegas fra sløjfen til anode-fødeledningen,
 28b en ledning til overførsel af hydrogen-rensegas fra
 25 sløjfen til ammoniakanlæggets forreste ende som brændsel,
 37 en ledning til afsvovlet naturgas til anodesløjfen,
 38 en ledning for det samlede fødemateriale til anoden,
 30 39 en recirkulationsledning for afgangsgas fra anoden,
 40 en ledning til den samlede mængde recirkulerede anodegas og afsvovlet naturgas,
 41 en ledning til borttransport af afgangsgassen fra anoden,
 35 42 en ledning til den anode-afgangsgas som skal recirkuleres og
 43 en recirkulationspumpe.

Udformningen er den samme som i fig. 3 bortset fra tilførsel af brændsel til brændselscellen. IRMCFC gør det muligt for en hydrogenrig gasstrøm 48 at blive helt eller delvis udskiftet med naturgas, strømmen 37. Strømmen 37 udtages hensigtsmæssigt fra fødegasledningen efter afsvovlingen ved den forreste ende af ammoniakanlægget. For at gennemføre den indre reforming i anodekammeret er det nødvendigt at opretholde det i fig. 2 viste anodekredsløb ved hjælp af ledningerne 42, 39 under recirkulation ved hjælp af pumpen 43.

Fig. 5 viser et proces-principskema for et konventionelt ammoniakanlæg der bruger naturgas som råmateriale.

I dette principskema er

- 44 en tilførselsledning for råmateriale,
- 45 et luftindtag,
- 46 en tilførselsledning for brændsel,
- 46a en fælles ledning for brændsel udefra og recirkuleret rensegas,
- 47 den forreste ende af et ammoniakanlæg,
- 48 en syntesegaskompressor,
- 49 en ammoniaksløjfe,
- 50 en udgangsledning for produceret ammoniak,
- 51 en renseledning fra sløjfen, og
- 52 en ledning til afgangsgas (CO_2) fra ammoniakanlæggets forreste ende.

Udformningen af anlægget til syntese af ammoniak er konventionel, dvs. at en naturgasstrøm 44 føres til den forreste ende 47 omfattende bl.a. afsvovling, primær reforming, sekundær reforming, kulmonoxid-shiftreaktion, kuldioxidfjernelse og til slut metanisering. Den resulterende syntesegas komprimeres i en kompressor 48 og føres ind i en konventionel ammoniak-syntesesløjfe 49. Fra denne udtages der en produktstrøm 50 af ammoniak. En rensestrøm 51 indeholdende hydrogen, nitrogen og inaktive gasser såsom metan og argon udtages for at holde indholdet af inaktive stoffer i sløjfen nede. Rensestrømmen føres til ammoniak-anlæggets forreste ende som brændsel. Fra den forreste

ende forlader CO₂-strømmen fra CO₂-fjernelsesinstallatio-
nen anlæggets forreste ende som en afgangsgas 52.

Syntesekompressoren 48 har stort kraftforbrug. Den
er ofte turbinedrevet under anvendelse af højtryksdamp som
5 drivkraft.

De fordele der opnås ved anvendelse af fremgangsmå-
den ifølge opfindelsen forklares nærmere i de følgende
eksempler.

10 Eksempel 1 -----

Integration af en MCFC i et ammoniakanlæg

Der henvises til fig. 3 som belyser denne udførel-
sesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

15 En konventionel udformning af et ammoniakanlæg (fig.
5) og en konventionel udformning af et særskilt MCFC-kraft-
anlæg (fig. 1) er blevet integreret ved at der

- føres en rensestrøm 28 fra syntesesløjfen 26 og
denne strøm 28 føres som brændsel til anoden 29A
20 i MCFC-cellen 29,
- anode-afgangsgasstrømmen 36 udtages fra MCFC
29 og denne strøm 36 bruges som brændsel i den forre-
ste ende 24 af ammoniakanlægget,
- der føres en strøm 35 af kuldioxid fra CO₂-fjernel-
25 sesenheden i ammoniakanlæggets forreste ende 24 og
denne strøm 35 indføres sammen med luft 34 i katode-
recirkulationssløjfen i MCFC 29,
- der indføres damp udviklet i spildvarme-udvindings-
kogeren 33 i MCFC-installationen i ammoniakanlæggets
30 højtryksdampsystem (denne indførelse af damp udvik-
let i kogeren 33 i dampsystemet i ammoniakanlægget
er ikke vist),
- og der udelades særskilt konditioneringsarrangement
for fødemateriale til MCFC-cellen.

35 Den i fig. 3 viste integration har følgende fordele
i forhold til et konventionelt ammoniakanlæg med identisk
produktionskapacitet for ammoniak og et særskilt MCFC-an-

læg med samme elektricitetsudbytte som MCFC i det integrerede arrangement:

- 5 - Hovedparten af det hydrogen der er indeholdt i rense-gasstrømmen fra syntesesløjfen bruges mere effektivt i MCFC-enheden end det ellers er muligt. Resten af hydrogen og metanet, dvs. anode-afgangsgassen, bruges som brændsel med samme effektivitet som i et konventionelt arrangement.
- 10 - Man undgår det tab af brændbare stoffer som bevirkes af konventionel CO₂-fejning i et særskilt MCFC-arrangement. Den nødvendige tilførsel af kuldioxid til katoden i MCFC-enheden udtages fra afgangsgasstrømmen fra CO₂-fjernelsesenheden i ammoniakanlægget, en strøm der ellers ville være spildt.
- 15 - Den i MCFC-enheden producerede spildvarme kan udnyttes meget effektivt i ammoniakanlægget.
- Udeladelse af et særskilt brændsels-konditioneringsarrangement for MCFC-enheden, specielt en særskilt svovlfjernelsesenhed og en særskilt dampreformer, er en forenkling som nedsætter de samlede kapitalomkostninger væsentligt og forbedrer den totale effektivitet.
- 20 - Betragtet som et kraftanlæg vil det integrerede anlæg have en effektivitet - produceret elektricitet divideret med den lavere varmeværdi af den forbrugte brændselsgas - der forbedres fra 40-45% til lidt over 50%.

Eksempel 2

30

Integration af en IRMCFC i et ammoniakanlæg

Der henvises til fig. 4 som belyser denne udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

En konventionel udformning af et ammoniakanlæg (fig. 5) og en konventionel udformning af en særskilt IRMCFC-enhed (fig. 2) er integreret ved at

35

- der udtrækkes en anode-afgangsgasstrøm 36 fra IRMCFC-enheden 29 og denne strøm 36 bruges som brændsel i den forreste ende 24 af ammoniakanlægget,
- der føres en strøm 35 af kuldioxid fra CO₂-fjernelsesenheden i den forreste ende 24 af ammoniakanlægget, og denne strøm 35 indføres sammen med luft 34 til katode-recirkulationssløjfen i IRMCFC-enheden 29,
- en i spildvarme-genvindingskogeren 33 i IRMCFC-installationen udviklet damp indføres i ammoniakanlæggets højtrykssystem (ikke vist),
- der udelades en særlig svovlrensningssenhed til konditionering af brændslet til IRMCFC-enheden, og
- eventuelt bruger man i det mindste noget af rensesgassen 28a som fødegas til brændstofcellens anode.

Integrationen giver følgende fordele:

- Det tab af brændbare stoffer der bevirkes af CO₂-fejningen undgås. Det kuldioxid der behøves til katoden kommer fra ammoniakanlægget, kuldioxid er et biprodukt ved ammoniakproduktionen og udluftes ofte. Anode-afgangsgassen erstatter naturgas som brændsel i ammoniakanlægget.
- Den i brændselscellen producerede spildvarme kan udnyttes meget effektivt i ammoniakanlægget.

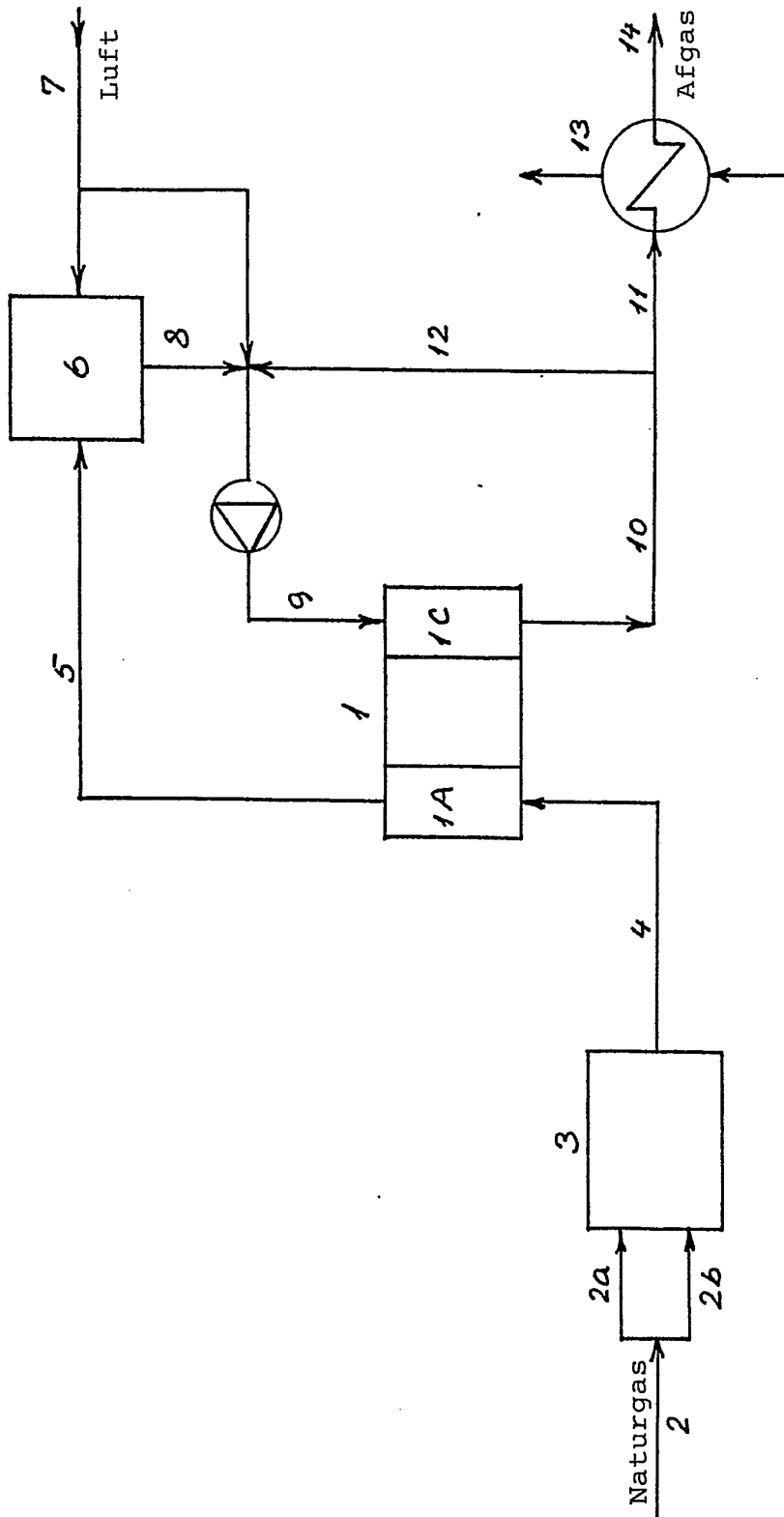
De samlede fordele er betydelige. Den effektivitet der opnås i det integrerede anlæg, betragtet som kraftstation, sammenlignet med produktion af elektricitet i en særskilt IRMCFC-celle forbedres fra lidt over 60% til en smule over 70%.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåde til fremstilling af ammoniak i et kon-
ventionelt ammoniakanlæg, k e n d e t e g n e t ved at der
5 i fremstillingsprocessen integreres en smeltet karbonat-
brændselscelle (MCFC; (29)) eller en indre reforming smel-
tet karbonat-brændselscelle (IRMCFC; (29)) hvilken inte-
gration omfatter trin ved hvilke man
- a) fører den under ammoniakfremstillingsprocessen vundne
10 kuldioxidholdige strøm til brændselscellens katodegassløj-
fe (32,31) og eventuelt
- b) fra procesanlægget fører en rensset gasstrøm indeholden-
de en eller flere komponenter der er brugbare som brænd-
sel i brændselscellen til dennes anodekammer (29a) samt
- 15 c) fører en som brændsel brugbar afgangsgas fra brændsels-
cellens anodekammer (29a) til den forreste ende (24) af
procesanlægget.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t
ved at den kuldioxidholdige strøm er en afgangsgas vun-
20 det fra en enhed til fjernelse af kuldioxid fra procesan-
lægget.
3. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de fo-
regående krav, k e n d e t e g n e t ved at brændselscel-
len leverer energi til ammoniakanlægget.
- 25 4. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t
ved at en del af energien har form af overskudsvarme.
5. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t
ved at overskudsvarmen udnyttes til udvikling af højtryks-
damp til anvendelse i procesanlægget.

30

35

FIG. 1

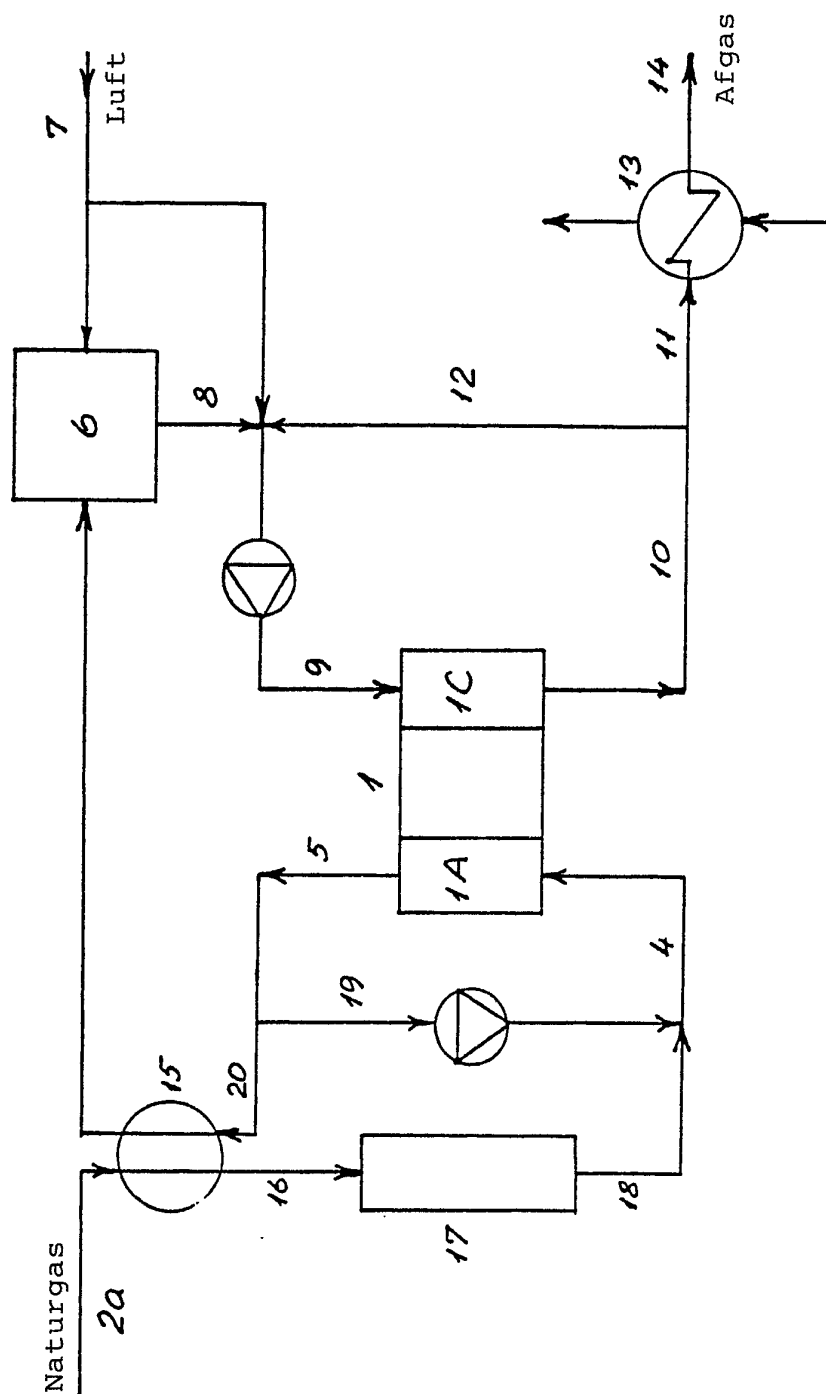


FIG. 2

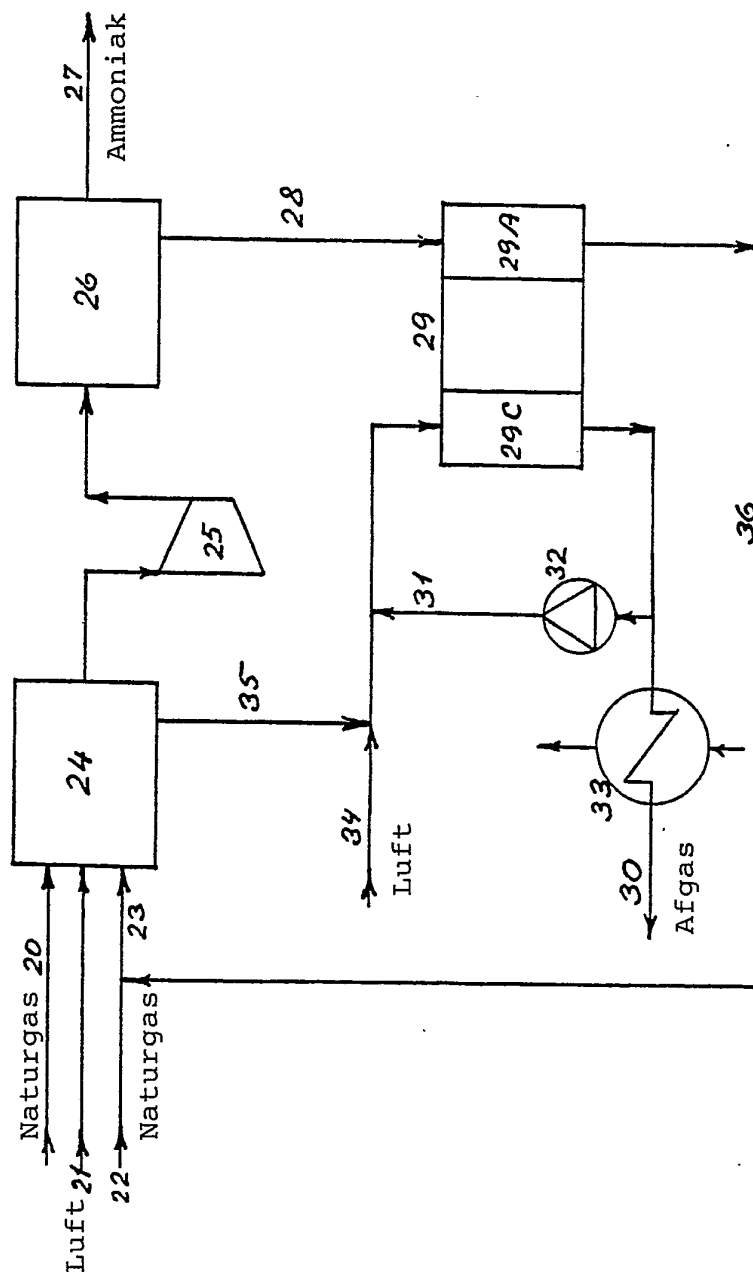
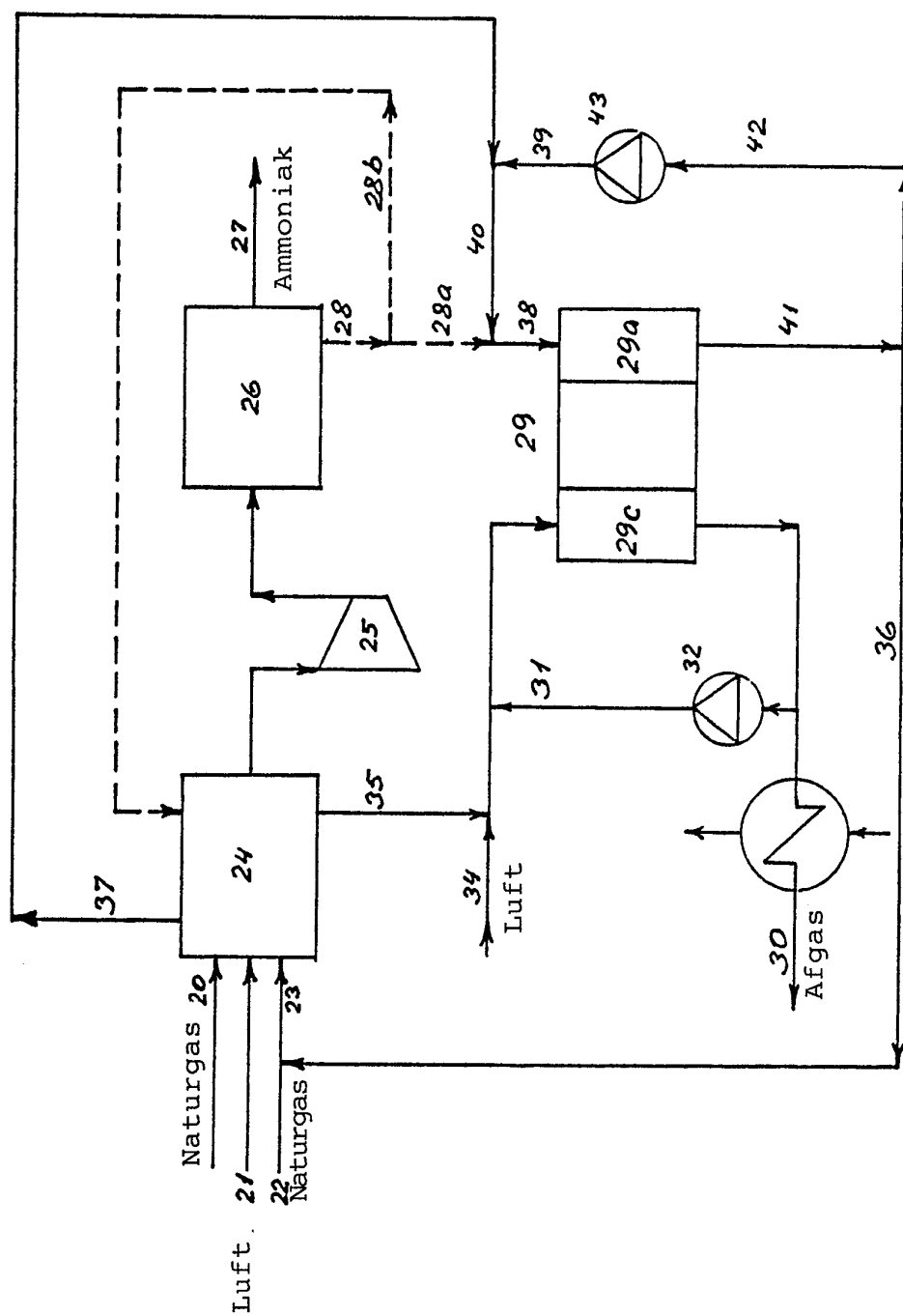
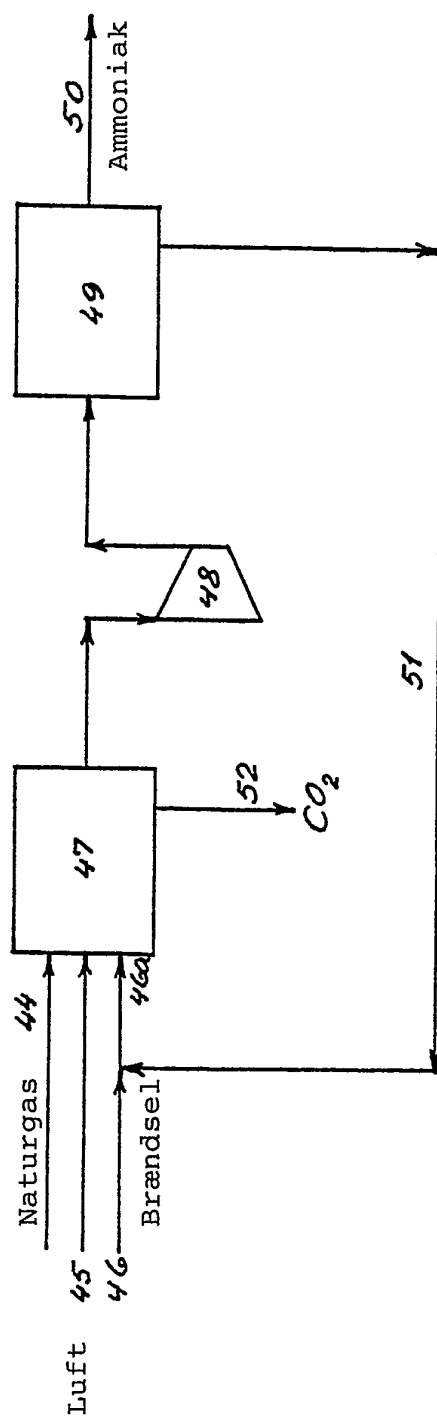


FIG. 3

FIG. 4

FIG. 5