

19



LE GOUVERNEMENT
DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG
Ministère de l'Économie

11

N° de publication :

LU103144

12

BREVET D'INVENTION**B1**

21

N° de dépôt: LU103144

51

Int. Cl.:
C01B 3/04

22

Date de dépôt: 06/06/2023

30

Priorité:

72

Inventeur(s):
KLEYENSTEIBER Alexander – Allemagne, ELISCHEWSKI
Johannes – Allemagne, NÖLKER Klaus – Allemagne

43

Date de mise à disposition du public: 06/12/2024

74

Mandataire(s):
THYSSENKRUPP INTELLECTUAL PROPERTY GMBH –
45143 Essen (Allemagne)

47

Date de délivrance: 06/12/2024

73

Titulaire(s):
THYSSENKRUPP AG – 45143 Essen (Allemagne),
THYSSENKRUPP UHDE GMBH – 44141
DORTMUND (Allemagne)

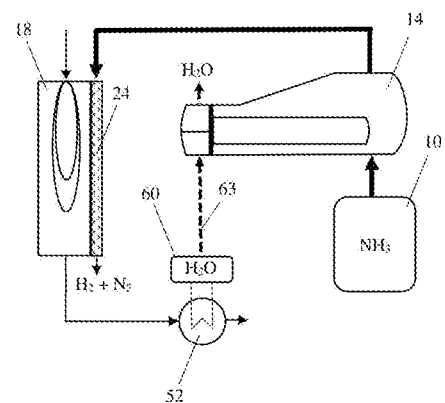
54

Katalytische Zersetzung von Ammoniak mit Wasserdampf als Wärmeträgermedium.

57

Die Erfindung betrifft eine Anlage und ein Verfahren zur Herstellung von H_2 durch katalytische Zersetzung von NH_3 . Wasser dient dabei als Wärmeträgermedium zur Rückgewinnung von Prozesswärme. Die Prozesswärme wird von Wasser bzw. Wasserdampf aufgenommen und anschließend an NH_3 abgegeben, wodurch NH_3 erwärmt und verdampft wird. Der Einsatz von Wasser bzw. Wasserdampf als Wärmeträgermedium hat Vorteile, u.a. im Hinblick auf Wirtschaftlichkeit und Sicherheit.

Abbildung 1



Katalytische Zersetzung von Ammoniak mit Wasserdampf als Wärmeträgermedium

[0001] Die Erfindung betrifft eine Anlage und ein Verfahren zur Herstellung von H_2 durch katalytische Zersetzung von NH_3 . Wasser dient dabei als Wärmeträgermedium zur Rückgewinnung von Prozesswärme. Die Prozesswärme wird von Wasser bzw. Wasserdampf aufgenommen und anschließend an NH_3 abgegeben, wodurch NH_3 erwärmt und verdampft wird. Der Einsatz von Wasser bzw. Wasserdampf als Wärmeträgermedium hat Vorteile, u.a. im Hinblick auf Wirtschaftlichkeit und Sicherheit.

[0002] H_2 kann durch erneuerbare Energien aus H_2O gewonnen und anschließend mit N_2 in NH_3 umgewandelt werden. NH_3 lässt sich weitaus sicherer als H_2 speichern und transportieren. Anschließend kann NH_3 wieder in H_2 und N_2 zersetzt werden. Nach Abtrennung von N_2 findet H_2 unterschiedlichste industrielle Anwendungen.

[0003] Die Zersetzung von NH_3 zu N_2 und H_2 ist eine endotherme Reaktion ($\Delta H^\circ = 45,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), bei der sich die Stoffmenge verdoppelt ($2 \text{ NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{ H}_2$), so dass die Reaktion grundsätzlich durch hohe Temperaturen sowie niedrige Drücke begünstigt wird. Je höher der Druck ist, desto höher muss die Temperatur sein, um noch zufriedenstellende Reaktionsausbeuten zu erreichen. Als Katalysatoren für die Zersetzung von NH_3 wurde eine Vielzahl von Materialien vorgeschlagen, welche bei unterschiedlichen Temperaturen aktiv sind (vgl. z.B. Il. Lucentini et al., Ind. Eng. Chem. Res. 2021, 60, 18560-18611).

[0004] Bei der katalytischen Zersetzung von NH_3 wird ein Produktgas erhalten, welches H_2 im Gemisch mit N_2 und ggf. weiteren gasförmigen Bestandteilen enthält, z.B. nicht zersetztes NH_3 . Viele industrielle Anwendungen erfordern jedoch H_2 in hoher Reinheit, so dass eine Reinigung des Produktgases erforderlich ist, ehe H_2 den industriellen Anwendungen zugeführt werden kann. Während die Reinigung von H_2 grundsätzlich über verschiedene Verfahren möglich ist, z.B. kryogene Verfahren oder Membranverfahren, ist in großtechnischem Maßstab eine Reinigung durch Druckwechseladsorption besonders wirtschaftlich.

[0005] Die katalytische Zersetzung von NH_3 in N_2 und H_2 findet bei hoher Temperatur und mittlerem Druck in der Gasphase statt. Gelagertes NH_3 liegt in gekühlten Tanks flüssig vor, bei Atmosphärendruck und $-32,8^\circ\text{C}$. Mit einer Pumpe wird NH_3 bei Anlagendruck in die Anlage eingespeist. Durch den erhöhten Anlagendruck steigt der Siedepunkt des NH_3 , z.B. bei 27,8 bar a auf etwa $62,2^\circ\text{C}$. Um NH_3 in die Gasphase zu überführen, ist zur Verdampfung des NH_3 die Zufuhr von Wärme notwendig.

[0006] Herkömmliche Prozesse zur katalytischen Zersetzung von NH_3 erzeugen erhebliche Mengen an Wärme, welche zum Verdampfen von NH_3 genutzt werden kann.

[0007] US 4 704 267 A betrifft die Herstellung von hochreinem H_2 aus flüssigem, wasserfreiem NH_3 . NH_3 wird verdampft und anschließend in seine Bestandteile aufgespalten. Der resultierende dissoziierte Gasstrom wird einer adiabatischen Metallhydrid-Reinigungseinheit zugeführt, um den im Strom vorhandenen H_2 zu absorbieren. Der adsorbierte H_2 wird dann als hochreines Produkt zurückgewonnen. LU103144

[0008] FR 1 469 045 A betrifft einen Apparat aus einem mit NH_3 gespeisten Vorwärmer, einem Rohrbündel, das einen Katalysator zur Spaltung von NH_3 umschließt, und gegebenenfalls einer Zelle zur Reinigung von H_2 durch Diffusion, die miteinander verbunden sind und sich in einem einzigen Gehäuse befinden, welches Heizmittel enthält.

[0009] CN 111 957 270 A betrifft eine NH_3 -Zersetzungsvorrichtung, welche eine NH_3 -Zersetzungseinheit und eine Verbrennungseinheit umfasst, welche auf die NH_3 -Zersetzungseinheit einwirkt. NH_3 tritt in die NH_3 -Zersetzungseinheit über einen ersten Einlass für gereinigtes Gas ein, um eine Zersetzungsreaktion des NH_3 durchzuführen. Erzeugtes Mischgas wird über einen zweiten Auslass für gereinigtes Gas abgeleitet und tritt dann in die Verbrennungseinheit über einen zweiten Einlass für gereinigtes Gas ein. Das Mischgas umfasst N_2 , H_2 und nicht zersetztes NH_3 . Das Mischgas tritt in die Verbrennungseinheit ein, um Wärme für die Zersetzungsreaktion des NH_3 der NH_3 -Zersetzungseinheit bereitzustellen, so dass die Selbstversorgung mit Wärme in dem NH_3 -Zersetzungs- H_2 -Produktionssystem realisiert wird. Es wird kein zusätzlicher Brennstoff für die Energieversorgung benötigt und die Kosten des NH_3 -Zersetzungs- H_2 -Produktionssystems werden reduziert.

[0010] CN 113 896 168 A betrifft ein Verfahren zur Herstellung von H_2 oder reduzierendem Gas durch Spaltung von NH_3 mit einem zweistufigen Verfahren, das die folgenden Schritte umfasst: Das flüssige NH_3 des Rohmaterials wird vollständig vergast und durch ein Wärmeaustausch-Vergasungssystem erhitzt und tritt dann in ein Wärmeaustausch- NH_3 -Crack-Reaktionssystem der ersten Stufe ein, um eine partielle NH_3 -Crack-Reaktion zu erzeugen. Das Reaktionsgas aus dem Wärmeaustausch- NH_3 -Crack-Reaktionssystem der ersten Stufe tritt in ein Hochtemperatur- NH_3 -Crack-Reaktionssystem der zweiten Stufe ein, um eine Rest- NH_3 -Crack-Reaktion durchzuführen. Das Hochtemperatur- NH_3 -Crack-Reaktionsgas der zweiten Stufe tritt nacheinander in das Wärmeaustausch- NH_3 -Crack-Reaktionssystem der ersten Stufe und das Wärmeaustausch-Vergasungssystem ein, um allmählich Wärme zurückzugewinnen, so dass das Reduktionsgas erhalten wird.

[0011] WO 2001/087770 A1 betrifft die autotherme Zersetzung von NH_3 zur Herstellung von hochreinem H_2 .

[0012] WO 2011/107279 A1 betrifft einen auf NH_3 basierenden H_2 -Erzeugungsreaktor umfassend eine NH_3 -Spaltkammer mit einem NH_3 -Spaltkatalysator, eine innere Verbrennungskammer mit einem Verbrennungs- oder Oxidationskatalysator, der in thermischem Kontakt mit der NH_3 -Spaltkammer steht, eine NH_3 -Gas-Vorheizkammer und einen äußeren Mantelring zur Wärmerückgewinnung aus den aus der Verbrennungskammer austretenden Verbrennungsprodukten, wobei die Spaltkammer, die innere

Verbrennungskammer, die Vorheizkammer und der Wärmerückgewinnungs-Mantelring konzentrisch angeordnet sind. LU103144

[0013] WO 2017/160154 A1 betrifft ein Verfahren zur Energieerzeugung mit einer Gasturbine, das die folgenden Schritte umfasst: (i) Verdampfen und Vorwärmen von flüssigem NH_3 , um vorgewärmtes NH_3 -Gas zu erzeugen; (ii) Einführen des vorgewärmten NH_3 -Gases in eine NH_3 -Spaltvorrichtung, die zur Umwandlung von NH_3 -Gas in ein Gemisch aus H_2 und N_2 geeignet ist; (iii) Umwandeln des vorgewärmten NH_3 -Gases in ein Gemisch aus H_2 und N_2 in der Vorrichtung; (iv) Abkühlen des Gemischs aus H_2 und N_2 , um ein gekühltes H_2 - und N_2 -Gemisch zu erhalten; (v) Einleiten des gekühlten H_2 - und N_2 -Gemischs in eine Gasturbine; und (vi) Verbrennen des gekühlten H_2 - und N_2 -Gemischs in der Gasturbine zur Energieerzeugung.

[0014] WO 2019/038251 A1 betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines N_2 und H_2 enthaltenden Produktgases aus NH_3 , umfassend die Schritte der nicht-katalytischen partiellen Oxidation von NH_3 mit einem O_2 -haltigen Gas zu einem Prozessgas, das N_2 , Wasser, Mengen von Stickoxiden und Restmengen von NH_3 enthält; Cracken von mindestens einem Teil der Restmengen an NH_3 zu H_2 und N_2 in dem Prozessgas durch Kontakt mit einem nickelhaltigen Katalysator und gleichzeitiges Reduzieren der Mengen an Stickoxiden zu N_2 und Wasser durch Reaktion mit einem Teil des H_2 , der während des Crackens des Prozessgases durch Kontakt des Prozessgases mit dem nickelhaltigen Katalysator gebildet wird; und Abziehen des H_2 und N_2 enthaltenden Produktgases.

[0015] WO 2012/039183 A1 betrifft eine NH_3 -Zersetzungs Vorrichtung, die H_2 als Verbrennungverbesserer erzeugt, und eine NH_3 -Oxidations Vorrichtung, die einen Teil des eingeleiteten NH_3 mit O_2 unter Verwendung eines Oxidationskatalysators umsetzt, was eine Verbrennung bewirkt, um die für eine NH_3 -Zersetzungsreaktion erforderliche Wärme zu liefern.

[0016] WO 2012/090739 A1 betrifft einen H_2 -Generator umfassend eine Zersetzungs Vorrichtung, die eine Verbindung, die ein H-Atom und ein N-Atom enthält, zersetzt und H_2 erzeugt; einer Verbindungszufuhr Vorrichtung, die die Verbindung der Zersetzungs Vorrichtung zuführt; und einer O_2 -Zufuhr Vorrichtung, die der Zersetzungs Vorrichtung O_2 zuführt.

[0017] WO 2020/095467 A betrifft eine Vorrichtung zur Erzeugung von H_2 -Gas umfassend: eine NH_3 -Verdampfungseinrichtung, die flüssiges NH_3 erhitzt, um NH_3 -Gas zu erzeugen; eine Hauptvorrichtung zur thermischen Zersetzung, welche die Verbrennung eines Brenngases bewirkt, wodurch das von der NH_3 -Verdampfungseinrichtung erzeugte NH_3 -Gas erhitzt und in N_2 -Gas und H_2 -Gas zersetzt wird; einen Kühler, der ein durch die Zersetzung erzeugtes Gas kühlt, welches das N_2 -Gas und das durch die Zersetzung durch die Hauptvorrichtung zur thermischen Zersetzung erzeugte H_2 -Gas enthält; und einen Abscheider, der das H_2 -Gas von dem gekühlten, durch die Zersetzung erzeugten Gas trennt.

[0018] WO 2021/257944 A1 betrifft die Rückgewinnung von H_2 aus einem NH_3 -Spaltverfahren, bei dem das Spaltgas in einer PSA-Vorrichtung gereinigt wird. Durch die Verwendung eines Membranseparators für das PSA-Abgas wird die Rückgewinnung verbessert. LU103144

[0019] WO 2022/096529 A1 betrifft ein Verfahren zum Cracken von NH_3 , zum Erzeugen von H_2 und zum Erzeugen von elektrischem Strom, umfassend Elektrolyse von Wasser in zugeführtem NH_3 , Verdampfen, Vorwärmen und Cracken von NH_3 unter Verwendung von NH_3 -Synthese-Katalysatoren bei niedrigen Temperaturen.

[0020] WO 2022/243410 A1 betrifft ein Verfahren zur Synthese von H_2 über das katalytische Cracken von NH_3 ; wobei ein NH_3 -haltiger Strom einem katalytischen Crackschritt in Gegenwart von Wärme unterzogen wird, um ein verbranntes Gas und einen thermisch gecrackten Strom zu erhalten, der N_2 , H_2 und möglicherweise restliches NH_3 und gegebenenfalls Wasser enthält; wobei der thermisch gecrackte Strom einem H_2 -Gewinnungsschritt unterzogen wird, um einen hochreinen H_2 -Strom zu erhalten.

[0021] WO 2022/265647 A1 betrifft die Rückgewinnung eines erneuerbaren H_2 -Produkts aus einem NH_3 -Crackverfahren, bei dem das gecrackte Gas in einer ersten PSA-Vorrichtung gereinigt wird und mindestens ein Teil des ersten PSA-Endgases als Brennstoff zurückgeführt wird, um die Kohlenstoffintensität des erneuerbaren H_2 -Produkts zu verringern.

[0022] WO 2022/265648 A1 betrifft die Entfernung von NO_x -Verunreinigungen durch selektive katalytische Reduktion (SCR) aus einem Rauchgas, das in einem NH_3 -Crackverfahren erzeugt wird, wobei eine wässrige NH_3 -Lösung verwendet wird, die durch Kühlen des komprimierten Abgases aus einer H_2 -PSA-Vorrichtung zur Reinigung des gecrackten Gases erzeugt wird.

[0023] WO 2022/265649 A1 betrifft die Verringerung des Wassergehalts des in einem NH_3 -Spaltverfahren verwendeten NH_3 , wodurch der Einsatz wasserunverträglicher Spaltkatalysatoren ermöglicht wird. Der Prozess der Wasserentfernung kann auch zur Rückgewinnung und Rückführung von NH_3 aus dem Spaltgas genutzt werden.

[0024] WO 2022/265650 A1 betrifft ein NH_3 -Spaltverfahren, bei dem Spaltgas in einem PSA-System gereinigt wird. Restliches NH_3 in einem ersten Spaltgas wird in weiteren H_2 und N_2 umgewandelt, indem PSA-Restgas oder ein davon abgeleitetes Gas einem sekundären Spaltreaktor zugeführt und ein zweites Spaltgas weiterverarbeitet wird.

[0025] WO 2022/265651 A1 betrifft ein Verfahren, bei dem restliches NH_3 in einem H_2 -PSA-System mit einem nicht-zeolithischen Adsorptionsmittel wie Aktivkohle, Aktivtonerde oder Kieselgel aus NH_3 -Spaltgas entfernt wird.

[0026] Die aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren zur Gewinnung von H_2 aus NH_3 sind nicht in jeder Hinsicht zufriedenstellend und es besteht ein Bedarf an verbesserten Verfahren, welche sich wirtschaftlich in großtechnischem Maßstab durchführen lassen.

[0027] So haben die Verfahren gemäß dem Stand der Technik sicherheitstechnische Nachteile. Als Wärmeträgermedien dient für die Vorwärmung und Verdampfung von NH_3 das Prozessgas im Hauptprozessstrang oder das Rauchgas. Bei diesen Verfahren gemäß dem Stand der Technik nimmt NH_3 in geeignet verschalteten Wärmetauschern Wärme direkt aus dem Prozessgas oder dem Rauchgas auf. In beiden Fällen weist der Wärmetauscher auf der Seite des flüssigen oder verdampfenden NH_3 den höheren Druck auf. Sollte bei einer solchen Verfahrensführung ein Wärmetauscher beschädigt werden, z.B. einen Rohrreißer erleiden, was in der Praxis großindustrieller Anlagen durchaus vorkommen kann, dann würde NH_3 infolge des Druckgefälles ggf. in erheblicher Menge entweder in den Hauptprozessstrang oder ins Rauchgas strömen. LU103144

[0028] Würde NH_3 in erheblicher Menge in den Hauptprozessstrang strömen, so würde das gasförmige NH_3 von dort in die Anlage zur Abtrennung von H_2 gelangen, z.B. in eine Druckwechseladsorptionseinrichtung. Zwar können Druckwechseladsorptionseinrichtungen zur Abscheidung polarer Substanzen wie NH_3 konfiguriert werden, bei einer erheblichen Steigerung der beaufschlagten Menge kann es jedoch zu einem Durchschlag kommen, wodurch NH_3 direkt in den Produktstrom gelangen würde.

[0029] Würde NH_3 in erheblicher Menge in das Rauchgas strömen, so würde das NH_3 durch den Schornstein in die Umwelt emittiert.

[0030] Es ist eine Aufgabe der Erfindung, eine vorteilhafte Anlage und ein vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung von H_2 durch katalytische Zersetzung von NH_3 bereitzustellen. Die Herstellung von H_2 sollte sicher, wirtschaftlich und in großtechnischem Maßstab möglich sein.

[0031] Diese Aufgabe wird durch den Gegenstand der Patentansprüche gelöst.

[0032] Es wurde überraschend gefunden, dass Wasser bevorzugt als Wärmeträgermedium eingesetzt werden kann, um gekühltes flüssiges NH_3 (Edukt) zu erwärmen und zu verdampfen.

[0033] Erfindungsgemäß nimmt NH_3 in geeignet verschalteten Wärmetauschern Wärme aus erwärmtem Wasser bzw. Wasserdampf auf und geht so in die Gasphase über. Sollte bei der erfindungsgemäßen Verfahrensführung ein Wärmetauscher beschädigt werden, dann würde NH_3 mit der wässrigen Phase gemischt und ggf. darin gelöst (in einem Liter Wasser lösen sich bei 0°C ca. 1200 Liter NH_3 , bei 23°C ca. 500 Liter NH_3). Ein eventuelles Durchschlagen in das Produktgas oder in das Rauchgas wird auf diese Weise erfindungsgemäß effizient verhindert und dadurch die Sicherheit der Prozessführung verbessert.

[0034] NH_3 wird bevorzugt kalt gelagert, z.B. in einem Tank, und tritt bevorzugt bei -33°C in die erfindungsgemäße Anlage ein. NH_3 muss zur Durchführung der katalytischen Zersetzungsreaktion aufgewärmt und verdampft werden. Zur Vorwärmung des NH_3 bis zu dessen Siedepunkt und anschließender Verdampfung wird erfindungsgemäß bevorzugt Mitteldruckwasserdampf eingesetzt, bzw. sein Kondensat, welche bevorzugt im Gegenstrom zum NH_3 geführt werden. Diese Verfahrensführung ist vorteilhaft

in Hinblick auf die Sicherheit der Anlage, da sie im Fall einer Beschädigung des beteiligten Wärmetauschers (z.B. durch einen Rohrreißer) NH_3 -Immission ins Rauchgas oder Prozessgas verhindert. LU103144

[0035] Erfindungsgemäß dient Wasser als Wärmeträgermedium zum Erwärmen und Verdampfen von NH_3 . Unter Berücksichtigung der Druckverhältnisse können dabei sowohl Wasser als auch NH_3 jeweils unabhängig voneinander flüssig oder gasförmig (Wasserdampf, NH_3 -Dampf) vorliegen. Im Hinblick auf Wasser als Wärmeträgermedium, welches Wärme an NH_3 abgibt, ist es zweckmäßig, folgende Unterscheidung zu treffen:

- (a) Wasserdampf, bevorzugt Mitteldruckwasserdampf, bevorzugt mit einem Druck im Bereich von 10 bis 40 bar und mit einer Temperatur im Bereich von ca. 180°C bis ca. 250°C ;
- (b) flüssiges warmes Wasser, bevorzugt mit einer Temperatur im Bereich von $> 44^\circ\text{C}$ bis 90°C ;
- (c) flüssiges erwärmtes Kühlwasser höherer Temperatur, bevorzugt mit einer Temperatur im Bereich von $> 32^\circ\text{C}$ bis 44°C ; und
- (d) flüssiges erwärmtes Kühlwasser niedrigerer Temperatur, bevorzugt mit einer Temperatur im Bereich von 20°C bis 32°C .

[0036] Es wurde gefunden, dass Maßnahmen zur Einsparung an Wasserdampf für die Vorwärmung und Verdampfung von NH_3 in einer Steigerung der Ausbeute an H_2 führen, sofern die dadurch weniger benötigte (freiwerdende) Energiemenge anderweitig in den Gesamtprozess zurückintegriert wird. Eine solche Einsparung an Wasserdampf wird erfindungsgemäß bevorzugt dadurch erreicht, dass die Energiemenge zur Vorwärmung des NH_3 durch andere Wasserströme bereitgestellt wird, insbesondere durch erwärmtes Kühlwasser, welches flüssig, d.h. nicht als Wasserdampf vorliegt. Das durch Aufnahme von Wärme aus diesen Wasserströmen vorgewärmte und unter den gegebenen Druckverhältnissen entweder noch flüssige oder bereits verdampfte NH_3 kann dann anschließend durch Aufnahme von Wärme aus Wasserdampf, bevorzugt aus Mitteldruckwasserdampf, weiter erwärmt werden.

[0037] So ist das in die Anlage eintretenden NH_3 kalt genug, um das in der Anlage anfallende Kühlwasser als Wärmequelle zu nutzen.

[0038] In bevorzugten Ausführungsformen wird dazu hinter einer erfindungsgemäßen NH_3 -Verdampfungseinrichtung, in welcher Wasserdampf Wärme an NH_3 abgibt und dabei kondensiert, dem anfallenden kondensiertem Wasserdampf

- (i) das *Blowdown* hinzugefügt, welches bei der Erzeugung von Wasserdampf in einer erfindungsgemäßen H_2O -Verdampfungseinrichtung anfällt; und/oder
- (ii) überschüssiges erwärmtes Kesselspeisewasser hinzugefügt, welches durch Aufnahme von Wärme aus Produktgas und/oder Rauchgas vorgewärmt wird, wobei sich die überschüssige Menge daraus ergibt, dass mehr Kesselspeisewasser erwärmt wird, als zur Erzeugung von Wasserdampf in einer erfindungsgemäßen H_2O -Verdampfungseinrichtung benötigt wird.

[0039] Die Erfindung betrifft eine Anlage zur Herstellung von H_2 durch katalytische Zersetzung von NH_3 umfassend LU103144

- eine Verbrennungseinrichtung zur Verbrennung eines Verbrennungsgases unter Erzeugung von Verbrennungswärme und Rauchgas;
- eine NH_3 -Verdampfungseinrichtung zur Verdampfung von flüssigem NH_3 durch Aufnahme von Wärme aus erwärmtem Wasser, bevorzugt Wasserdampf;
- in Strömungsrichtung des NH_3 stromabwärts der NH_3 -Verdampfungseinrichtung eine NH_3 -Zersetzungseinrichtung zur katalytischen Zersetzung von verdampftem NH_3 unter Aufnahme von in der Verbrennungseinrichtung erzeugter Verbrennungswärme und unter Erzeugung eines Produktgases umfassend H_2 und N_2 ;
- in Strömungsrichtung des Rauchgases stromabwärts der Verbrennungseinrichtung einen Rauchgas-Wärmetauscher zum Erwärmen von Wasser, bevorzugt zur Erwärmen oder Erzeugen von Wasserdampf, durch Aufnahme von Wärme aus dem Rauchgas; und/oder in Strömungsrichtung des Produktgases stromabwärts der NH_3 -Zersetzungseinrichtung einen Produktgas-Wärmetauscher zum Erwärmen von Wasser, bevorzugt zur Erwärmen oder Erzeugen von Wasserdampf, durch Aufnahme von Wärme aus dem Produktgas; und
- eine Leitung für das erwärmte Wasser vom Rauchgas-Wärmetauscher und/oder vom Produktgas-Wärmetauscher zur NH_3 -Verdampfungseinrichtung.

[0040] In bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Anlage ist die Anlage für einen Durchsatz bezogen auf H_2 von mindestens $500 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}$ ausgelegt, bevorzugt mindestens $1000 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}$, bevorzugter mindestens $5000 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}$, noch bevorzugter mindestens $10.000 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}$, am bevorzugtesten mindestens $50.000 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}$, und insbesondere mindestens $100.000 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}$.

[0041] In bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Anlage umfasst die Anlage einen Tank für flüssiges NH_3 , welcher ein Volumen von mindestens 50 m^3 hat, bevorzugt mindestens 100 m^3 , bevorzugter mindestens 500 m^3 , noch bevorzugter mindestens 1000 m^3 , am bevorzugtesten mindestens 5000 m^3 , und insbesondere mindestens 10.000 m^3 .

[0042] In bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Anlage umfasst die NH_3 -Zersetzungseinrichtung mindestens drei, bevorzugt mindestens vier, bevorzugter mindestens fünf, noch bevorzugter mindestens sechs, am bevorzugtesten mindestens sieben und insbesondere mindestens acht Katalysatorbetten, welche jeweils NH_3 -Zersetzungskatalysator umfassen; wobei jedes Katalysatorbett bevorzugt jeweils in einem Rohr vorliegt; wobei die Katalysatorbetten bevorzugt parallel geschaltet sind.

[0043] In bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Anlage umfasst die NH_3 -Zersetzungseinrichtung mindestens ein Katalysatorbett, welches NH_3 -Zersetzungskatalysator umfasst, wobei die Länge des Katalysatorbetts in Durchströmungsrichtung für NH_3 mindestens $1,0 \text{ m}$ beträgt, bevorzugt

mindestens 1,5 m, bevorzugter mindestens 2,0 m, noch bevorzugter mindestens 2,5 m, am bevorzugtesten mindestens 3,0 m und insbesondere mindestens 3,5 m; wobei das Katalysatorbett bevorzugt in einem Rohr vorliegt. LU103144

[0044] In bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Anlage umfasst die Verbrennungseinrichtung mindestens drei, bevorzugt mindestens vier, bevorzugter mindestens fünf, noch bevorzugter mindestens sechs, am bevorzugtesten mindestens sieben und insbesondere mindestens acht Brenner zur Verbrennung des Verbrennungsgases.

[0045] In bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Anlage ist der Rauchgas-Wärmetauscher und/oder der Produktgas-Wärmetauscher ein Rohrwärmetauscher oder Rohrbündelwärmetauscher.

[0046] Die Erfindung betrifft außerdem die Verwendung einer erfindungsgemäßen Anlage zur Herstellung von H_2 .

[0047] Die Erfindung betrifft darüber hinaus ein Verfahren zur Herstellung von H_2 durch katalytische Zersetzung von NH_3 umfassend die Schritte:

- (a) Verbrennen eines Verbrennungsgases unter Erzeugung von Verbrennungswärme und Rauchgas;
- (b) optional, Vorwärmen von NH_3 durch Aufnahme von Wärme aus erwärmtem Kühlwasser; bevorzugt wobei das erwärmte Kühlwasser zuvor Wärme aufgenommen hat aus dem Produktgas vor Durchführung einer Druckwechseladsorption und/oder aus H_2 nach dessen Verdichtung;
- (c) optional, Vorwärmen von NH_3 durch Aufnahme von Wärme aus Wasser; und Erwärmen des so erhaltenen Wassers durch Aufnahme von Wärme aus dem Rauchgas; bevorzugt wobei das Wasser zirkuliert wird.
- (d) optional, Erwärmen von NH_3 durch Aufnahme von Wärme aus Wasser, welches durch Schritt (c) erhalten wird;
- (e) Verdampfen von flüssigem NH_3 durch Aufnahme von Wärme aus erwärmtem Wasser, bevorzugt Wasserdampf;
- (f) katalytisches Zersetzen von in Schritt (e) verdampftem NH_3 unter Aufnahme von in Schritt (a) erzeugter Verbrennungswärme und Erzeugen eines Produktgases umfassend H_2 und N_2 ; und
- (g) Erwärmen von Wasser, bevorzugt Erwärmen oder Erzeugen von Wasserdampf, durch Aufnahme von Wärme aus dem in Schritt (a) erzeugten Rauchgas und/oder aus dem in Schritt (f) erzeugten Produktgas; und Einsetzen des erwärmten Wassers bzw. des erwärmten oder erzeugten Wasserdampfs in Schritt (e).

[0048] Schritte (b), (c) und (d) des erfindungsgemäßen Verfahrens sind unabhängig voneinander optional. Bevorzugt werden Schritte (a) bis (g), sofern verwirklicht, in alphabetischer Reihenfolge durchgeführt.

[0049] In bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in Schritt (f) ein Durchsatz bezogen auf H_2 von mindestens $500 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}$ erreicht, bevorzugt mindestens $1000 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}$, bevorzugter mindestens $5000 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}$, noch bevorzugter mindestens $10.000 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}$, am bevorzugtesten mindestens $50.000 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}$, und insbesondere mindestens $100.000 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}$.

[0050] In bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in Schritt (e) das flüssige NH_3 aus einem Tank mit einem Volumen von mindestens 50 m^3 entnommen, bevorzugt mindestens 100 m^3 , bevorzugter mindestens 500 m^3 , noch bevorzugter mindestens 1000 m^3 , am bevorzugtesten mindestens 5000 m^3 , und insbesondere mindestens 10.000 m^3 .

[0051] In bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt in Schritt (f) das katalytische Zersetzen von NH_3 auf mindestens drei, bevorzugt mindestens vier, bevorzugter mindestens fünf, noch bevorzugter mindestens sechs, am bevorzugtesten mindestens sieben und insbesondere mindestens acht Katalysatorbetten, welche jeweils NH_3 -Zersetzungskatalysator umfassen; wobei jedes Katalysatorbett bevorzugt jeweils in einem Rohr vorliegt; wobei die Katalysatorbetten bevorzugt parallel von NH_3 durchströmt werden.

[0052] In bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt in Schritt (f) das katalytische Zersetzen auf mindestens einem Katalysatorbett, welches NH_3 -Zersetzungskatalysator umfasst, wobei die Länge des Katalysatorbetts in Durchströmungsrichtung für NH_3 mindestens $1,0 \text{ m}$ beträgt, bevorzugt mindestens $1,5 \text{ m}$, bevorzugter mindestens $2,0 \text{ m}$, noch bevorzugter mindestens $2,5 \text{ m}$, am bevorzugtesten mindestens $3,0 \text{ m}$ und insbesondere mindestens $3,5 \text{ m}$; wobei das Katalysatorbett bevorzugt in einem Rohr vorliegt

[0053] In bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt in Schritt (a) das Verbrennen des Verbrennungsgases mit Hilfe von mindestens drei, bevorzugt mindestens vier, bevorzugter mindestens fünf, noch bevorzugter mindestens sechs, am bevorzugtesten mindestens sieben und insbesondere mindestens acht Brennern.

[0054] In bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt das Erwärmen in Schritt (g) in einem Wärmetauscher ausgewählt aus Rohrwärmetauschern und Rohrbündelwärmetauschern.

[0055] Erfindungsgemäß bedeutet die katalytische Zersetzung von NH_3 die Bildung von N_2 und H_2 , im Stand der Technik gelegentlich auch als "*Spaltung*" oder "*Cracking*" von NH_3 bezeichnet. Die katalytische Zersetzung von NH_3 erfolgt erfindungsgemäß bevorzugt in Abwesenheit von O_2 .

[0056] Vorzugsweise umfasst die Erfindung folgende Maßnahmen:

(i) Verdampfung von NH_3 ;

- (ii) katalytische Zersetzung von NH_3 unter Zufuhr von Wärme unter Erhalt eines Produktgases umfassend N_2 , H_2 und ggf. nicht zersetztes NH_3 sowie H_2O ; LU103144
- (iii) Rückgewinnung von Wärme;
- (iv) ggf. Rückgewinnung von nicht zersetztem NH_3 ;
- (v) Reinigung von H_2 .

Rückgewinnung von Wärme zur Verdampfung von NH_3 mit Wasser als Wärmeträgermedium

[0057] Die erfindungsgemäße Rückgewinnung von Wärme ist ein wesentlicher Aspekt der Erfindung, weil die katalytische Zersetzung von NH_3 bei erhöhter Temperatur in der Gasphase stattfindet und die anfallende Restwärme aus ökonomischen und ökologischen Gründen möglichst effizient genutzt werden sollte.

[0058] Erfindungsgemäß wird Wärme durch Verbrennung eines Verbrennungsgases in einer Verbrennungseinrichtung bereitgestellt. Ein erster Teil der bei der Verbrennung gebildeten Wärme strömt bevorzugt in eine NH_3 -Zersetzungseinrichtung, in welcher der NH_3 -Zersetzungskatalysator vorliegt, beispielsweise in Form von einem oder mehreren Katalysatorbetten. Dort erfolgt die endotherme katalytische Zersetzung von NH_3 . Ein zweiter Teil der bei der Verbrennung gebildeten Wärme verlässt bevorzugt mit dem Rauchgas die Verbrennungseinrichtung und tritt in einen Rauchgaskanal ein.

[0059] Als Quelle für die Rückgewinnung von Wärme stehen erfindungsgemäß demnach zur Verfügung:

- das heiße Produktgas, welches die NH_3 -Zersetzungseinrichtung verlässt, sowie
- das heiße Rauchgas, welches die Verbrennungseinrichtung verlässt.

[0060] Das heiße Produktgas macht typischerweise einen größeren Massestrom als das heiße Rauchgas aus, die Temperatur des Produktgases ist typischerweise aber geringer als die Temperatur des Rauchgases. Durch eine effiziente Wärmeintegration kann dem Produktgas einerseits und dem Rauchgas andererseits in geeignetem Umfang Wärme entnommen werden, wodurch die Gesamtausbeute gesteigert wird.

[0061] Als Wärmeträgermedium für die Übertragung von Wärme aus Produktgas oder Rauchgas auf NH_3 zum Zwecke von dessen Erwärmung und Verdampfung dient erfindungsgemäß erwärmtes Wasser, vorzugsweise Wasserdampf.

[0062] Der Wasserdampf wird bevorzugt in einer H_2O -Verdampfungseinrichtung erzeugt, welche bevorzugt eine Wasserdampftrommel und einen Wärmetauscher umfasst, welche miteinander in Wirkverbindung stehen. In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die H_2O -Verdampfungseinrichtung neben der Wasserdampftrommel den Produktgas-Wärmetauscher, in dem Wasser Wärme aus dem Produktgas aufnimmt. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform umfasst die H_2O -Verdampfungseinrichtung neben der Wasserdampftrommel den Rauchgas-Wärmetauscher, in dem Wasser Wärme aus

dem Rauchgas aufnimmt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst die H₂O-Verdampfungseinrichtung neben der Wasserdampftrommel sowohl den Produktgas-Wärmetauscher, in dem Wasser Wärme aus dem Produktgas entnimmt, als auch den Rauchgas-Wärmetauscher, in dem Wasser Wärme aus dem Rauchgas aufnimmt. LU103144

[0063] Zur Erzeugung von Wasserdampf wird der Wasserdampftrommel Kesselspeisewasser zugeführt. Wird mehr Kesselspeisewasser zugeführt als Wasserdampf abgeführt wird, so ergibt sich ein Überschuss an erwärmtem Kesselspeisewasser, welches vom Wasserdampf abgetrennt und wie auch anderes erwärmtes Kühlwasser genutzt werden kann, insbesondere zum Erwärmen von NH₃.

[0064] Dabei wird bevorzugt Wärme, welche in dem heißen Produktgas und/oder Rauchgas enthalten ist, vom Wasser aufgenommen, wodurch Wasserdampf erhitzt bzw. erzeugt wird. Der Wasserdampf wird über ein Leitungssystem in die NH₃-Verdampfungseinrichtung eingespeist, wo NH₃ Wärme aus dem Wasserdampf aufnimmt, erwärmt wird und schließlich selber verdampft.

[0065] In einer bevorzugten Ausführungsform wird Kesselspeisewasser im Rauchgaskanal vorgewärmt, dann davon ein Bypass-Strom abgezweigt und der verbleibende Rest des vorgewärmten Kesselspeisewassers in die Wasserdampftrommel geleitet.

[0066] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform wird kein Bypass-Strom abgezweigt, sondern die gesamte Menge an vorgewärmtem Kesselspeisewasser in die Wasserdampftrommel geleitet. Bevorzugt wird dann ein Überschuss aus der Wasserdampftrommel flüssig siedend abgeführt. Auf diese Weise kann ggf. mehr Wärme aus dem Prozessgas (Rauchgas bzw. Produktgas) entnommen werden, was von Vorteil sein kann, sofern dort überschüssige Wärme verfügbar ist.

[0067] Nach dem Verlassen der NH₃-Verdampfungseinrichtung wird das erwärmte und verdampfte NH₃ anschließend auf ein noch höheres Temperaturniveau erwärmt, wie es für die katalytischen Zersetzung von NH₃ wünschenswert bzw. erforderlich ist, und schließlich der NH₃-Zersetzungseinrichtung zugeführt.

[0068] Bei wirtschaftlicher Prozessführung sind mit Wasserdampf nur mittlere Temperaturniveaus für das erwärmte NH₃ erreichbar (<300°C). Daher wird ausgehend von einem mit Hilfe von Wasserdampf erreichten mittleren Temperaturniveau für die weitergehende Erwärmung von NH₃ bis auf ein hohes Temperaturniveau (>300°C) erfindungsgemäß anschließend bevorzugt mindestens ein Wärmetauscher, bevorzugt mindestens zwei Wärmetauscher eingesetzt, bei denen das NH₃ Wärme aus dem heißen Produktgas und/oder dem heißen Rauchgas aufnimmt.

[0069] Zusätzliche Wärme, welche zum Erreichen der gewünschten Zersetzungstemperatur bzw. zur Aufrechterhaltung der endothermen katalytischen Zersetzung erforderlich ist, wird erfindungsgemäß bevorzugt direkt durch einen Wärmefluss geliefert, welcher von der Verbrennungseinrichtung in die NH₃-Zersetzungseinrichtung strömt. Dazu bilden die NH₃-Zersetzungseinrichtung und die Verbrennungseinrichtung bevorzugt gemeinsam einen Reaktor, welcher analog einem Primärreformer ausgebildet ist.

[0070] Die erfindungsgemäße Rückgewinnung von Wärme kann bevorzugt z.B. folgende Aufgaben LU103144 erfüllen:

- Vorwärmung von Wasser (z.B. Kesselspeisewasser);
- Vorwärmung von NH_3 ;
- Erzeugung von Wasserdampf;
- Verdampfung von NH_3 ; und
- Vorwärmung von Verbrennungsluft.

[0071] Für die Anordnung der Anlagenteile zur Rückgewinnung von Wärme stehen erfindungsgemäß verschiedene Kombinationsmöglichkeiten zur Verfügung.

[0072] Vorzugsweise wird im Rauchgasstrom der Verbrennungseinrichtung enthaltene Wärme und/oder im Produktgasstrom der NH_3 -Zersetzungseinrichtung enthaltene Wärme in wenigstens drei, vorzugsweise in wenigstens vier, besonders bevorzugt in wenigstens fünf in Strömungsrichtung des Rauchgasstroms bzw. Produktgasstroms hintereinander angeordneten Wärmetauschern genutzt, vorzugsweise für verschiedene Teilprozesse des Verfahrens.

[0073] Nachfolgend wird die Verdampfung von NH_3 mit der erfindungsgemäßen NH_3 -Verdampfungseinrichtung und einem bevorzugten Vorwärmer näher erläutert.

[0074] In der NH_3 -Verdampfungseinrichtung nimmt NH_3 Wärme aus Wasser, bevorzugt Wasserdampf auf und geht in die Gasphase über. Bevorzugt liegt die Temperatur des NH_3 beim Eintritt in die NH_3 -Verdampfungseinrichtung im Bereich von etwa $60\pm 30^\circ\text{C}$, bevorzugter etwa $60\pm 15^\circ\text{C}$. Bevorzugt liegt die Temperatur des NH_3 beim Austritt aus der NH_3 -Verdampfungseinrichtung im Bereich von etwa $60\pm 30^\circ\text{C}$, bevorzugter etwa $60\pm 15^\circ\text{C}$.

[0075] Bevorzugt ist in Strömungsrichtung des NH_3 stromabwärts der NH_3 -Verdampfungseinrichtung mindestens ein Wärmetauscher angeordnet, bei dem es sich entweder um den Produktgas-Wärmetauscher oder den Rauchgas-Wärmetauscher handelt. Bevorzugt sind in Strömungsrichtung des NH_3 stromabwärts der NH_3 -Verdampfungseinrichtung mindestens zwei Wärmetauscher angeordnet, bei denen es sich um den Produktgas-Wärmetauscher und den Rauchgas-Wärmetauscher handelt. Das für den Betrieb der NH_3 -Verdampfungseinrichtung als Wärmequelle zugeführte erwärmte Wasser, bevorzugt Wasserdampf, wird im Produktgas-Wärmetauscher durch Aufnahme von Wärme aus dem Produktgas und/oder im Rauchgas-Wärmetauscher durch Aufnahme von Wärme aus dem Rauchgas erzeugt. Die Wärme im Produktgas und/oder Rauchgas wird zum Erwärmen bzw. Erzeugung von Wasserdampf in einer H_2O -Verdampfungseinrichtung genutzt und dieser Wasserdampf wird der NH_3 -Verdampfungseinrichtung zugeführt.

[0076] Bevorzugt wird der Wasserdampf ggf. in Form von Wasserdampfkondensat nach dem Austritt aus der NH_3 -Verdampfungseinrichtung wiederum genutzt, und zwar als Wärmemedium in einer NH_3 -Vorwärmung und NH_3 -Verdampfung.

[0077] Dies geschieht bevorzugt in einem mindestens zweistufigen Prozess, in dem NH_3 und Wasserdampf, beziehungsweise sein Wasserdampfkondensat, im Gegenstrom geführt werden. Aufgrund des Verhältnisses zwischen Kondensationsenthalpie des Wasserdampfes und freier Enthalpie seines Wasserdampfkondensates reicht die Kondensation des Wasserdampfes allein ggf. nicht aus, um das NH_3 zu verdampfen, wenn das Wasserdampfkondensat mit einer akzeptablen Temperatur von z.B. 40°C abgegeben werden soll. Daher wird erfindungsgemäß bevorzugt ein Vorwärmer eingesetzt, in dem ggf. auch schon teilweise mit der Verdampfung des NH_3 begonnen wird. LU103144

[0078] Bevorzugt ist der Vorwärmer in Strömungsrichtung des NH_3 stromaufwärts der NH_3 -Verdampfungseinrichtung angeordnet, um NH_3 vorzuwärmen. Im Vorwärmer nimmt NH_3 Wärme aus Wasser, bevorzugt Wasserdampfkondensat auf. Bevorzugt liegt die Temperatur des NH_3 beim Eintritt in den Vorwärmer im Bereich von etwa $-35\pm 10^\circ\text{C}$, bevorzugter etwa $-35\pm 5^\circ\text{C}$. Bevorzugt liegt die Temperatur des NH_3 beim Austritt aus dem Vorwärmer im Bereich von etwa $60\pm 30^\circ\text{C}$, bevorzugter etwa $60\pm 15^\circ\text{C}$.

[0079] Der Wasserdampfstrom ist bevorzugt so eingestellt, dass die NH_3 -Verdampfungseinrichtung im Wesentlichen nur Wasserdampfkondensat verlässt. Diesem Wasserdampfkondensat kann in bevorzugten Ausführungsformen "Blowdown" und/oder Kesselspeisewasser, z.B. aus einem Bypass, zugemischt werden (siehe unten).

[0080] Bevorzugt werden erzeugter Wasserdampf und erzeugtes Wasserdampfkondensat im Gegenstrom durch den Vorwärmer und die NH_3 -Verdampfungseinrichtung geleitet.

[0081] Das NH_3 passiert den Vorwärmer, in dem NH_3 im Gegenstrom aus Wasserdampfkondensat Wärme aufnimmt. Der Energieeintrag ist hoch genug, um das NH_3 bis zum Siedepunkt zu erwärmen, und schon teilweise zu verdampfen. Bevorzugt erfolgt im Vorwärmer bereits eine Verdampfung von mindestens 5%, bevorzugter mindestens 10%, noch bevorzugter mindestens 15%, am bevorzugtesten mindestens 20% und insbesondere mindestens 25% des Gesamtstroms an NH_3 . Beispielsweise kann der Dampfanteil des NH_3 bis zu 35% betragen.

[0082] Der Vorwärmer enthält bevorzugt eine Vorrichtung zur Abtrennung der beiden NH_3 -Phasen, so dass der noch nicht verdampfte Rest des NH_3 bei Siedetemperatur in die NH_3 -Verdampfungseinrichtung eintritt, und das gasförmige NH_3 in einer separaten Rohrleitung transportiert wird.

[0083] Alternativ können beide Phasen des NH_3 auch in einer gemeinsamen Rohrleitung in die NH_3 -Verdampfungseinrichtung eintreten.

[0084] In der NH_3 -Verdampfungseinrichtung dient Wasserdampf als Wärmemedium, beispielsweise gesättigter Wasserdampf bei 33.5 bar a und einer Temperatur von $239,8^\circ\text{C}$. Der Wasserdampf sorgt für die vollständige Verdampfung des NH_3 , bevorzugt ebenfalls wieder über eine in den Wärmetauscher integrierte Vorrichtung zur Abscheidung der beiden Phasen. Beide gasförmigen NH_3 -Ströme werden bevorzugt zusammengeführt und weiter in den Prozess geleitet.

[0085] Für die vorstehend beschriebene NH_3 -Verdampfungseinrichtung und den ggf. vorhandenen Vorwärmer wird Wasser bzw. Wasserdampf eingesetzt, welches zuvor Wärme aus dem Rauchgas und/oder Produktgas aufgenommen hat. LU103144

[0086] Erfindungsgemäß bevorzugt wird zusätzlich zum Erwärmen von NH_3 Wärme aus erwärmtem Kühlwasser genutzt.

[0087] Erwärmtes Kühlwasser, welches erfindungsgemäß bevorzugt zum Erwärmen von NH_3 genutzt wird, fällt bevorzugt an bei

- der Abkühlung des Produktgases mit Hilfe eines Prozesskühlers in Strömungsrichtung des Produktgases stromaufwärts einer Druckwechseladsorptionseinrichtung;
- der Abkühlung des Wasserdampfkondensats mit Hilfe eines Wasserdampfkondensat-Wärmetauschers in Strömungsrichtung des Wasserdampfkondensats stromabwärts der NH_3 -Verdampfungseinrichtung und bevorzugt stromabwärts des ggf. vorhandenen Vorwärmers;
- der Abkühlung des H_2 -Produkts mit Hilfe eines Wärmetauschers in Strömungsrichtung des H_2 -Produkts stromabwärts eines H_2 -Verdichters, ggf. stromaufwärts eines zweiten H_2 -Verdichters; und/oder
- der Abkühlung des Rauchgases mit Hilfe eines Rauchgas-Wärmetauschers im Rauchgaskanal.

[0088] In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung wird die Ausbeute an H_2 gesteigert, indem die erzeugte Menge an Wasserdampf relativ verringert wird und die deswegen weniger benötigte Wärme im Prozess verbleibt, wodurch weniger Verbrennungsgas benötigt wird. Die hinsichtlich der Vorwärmung und Verdampfung von NH_3 entstehende energetische Lücke, welche sich aus der relativ geringeren Menge an bereitgestelltem Wasserdampf ergibt, wird bevorzugt durch Vorwärmung von NH_3 mit dem erwärmten Kühlwasser geschlossen.

[0089] Bevorzugt ist dazu in Strömungsrichtung des NH_3 stromabwärts des Tanks und stromaufwärts der NH_3 -Verdampfungseinrichtung, bevorzugt auch in Strömungsrichtung des NH_3 stromaufwärts des ggf. vorhandenen Vorwärmers, eine Vorwärmeeinrichtung angeordnet, welche bevorzugt zum Vorwärmen des NH_3 dient und in welcher NH_3 Wärme aus Wasser aufnimmt, welches seinerseits zuvor an anderer Stelle als erwärmtes Kühlwasser angefallen ist.

[0090] Bevorzugt wird das erwärmte Kühlwasser aus einem Prozesskühler in Strömungsrichtung des Produktgases stromaufwärts einer Druckwechseladsorptionseinrichtung entnommen, wo es zuvor Wärme aus dem Produktgas aufgenommen hat. Bevorzugt wird das erwärmte Kühlwasser zusätzlich oder alternativ aus einem Wärmetauscher eines eventuellen H_2 -Verdichters entnommen, wo es zuvor Wärme aus verdichtetem H_2 aufgenommen hat. Bevorzugt wird das erwärmte Kühlwasser zusätzlich oder alternativ aus einem Wasserdampfkondensat-Wärmetauscher entnommen, welcher der NH_3 -Verdampfungseinrichtung nachgeschaltet ist.

[0091] Bevorzugt wird zusätzlich noch Wärme aus dem kondensierten Wasserdampf genutzt, d.h. das Wasserdampfkondensat wird abgekühlt, bevor es zur Aufbereitung zurückgeführt wird. Dazu ist bevorzugt stromabwärts der NH_3 -Verdampfungseinrichtung in Strömungsrichtung des Wasserdampfkondensats ein Wasserdampfkondensat-Wärmetauscher angeordnet. LU103144

[0092] Ist der NH_3 -Verdampfungseinrichtung ein Vorwärmer vorgeschaltet, so ist der Wasserdampfkondensat-Wärmetauscher in Strömungsrichtung des Wasserdampfkondensats bevorzugt stromabwärts des Vorwärmers angeordnet. Das Wasserdampfkondensat verlässt dann bevorzugt zunächst die NH_3 -Verdampfungseinrichtung und wird in den Vorwärmer zurückgeführt, in dem NH_3 Wärme aus dem Wasserdampfkondensat aufnimmt und dadurch vorgewärmt wird. Anschließend tritt das Wasserdampfkondensat in den Wasserdampfkondensat-Wärmetauscher ein, in dem Kühlwasser Wärme aus dem Wasserdampfkondensat aufnimmt. Das so erwärmte Kühlwasser kann an anderer Stelle genutzt werden, beispielsweise zum Vorwärmen von flüssigem NH_3 .

[0093] Außerdem kann auch das Rauchgas mit Kühlwasser abgekühlt werden. Dies kann z.B. sinnvoll sein, wenn es keinen H_2 -Verdichter gibt und damit nicht genug erwärmtes Kühlwasser zur Verfügung steht, um die erforderliche Wärmemenge für das Vorwärmen und Verdampfen des NH_3 aufzubringen.

[0094] Die erfindungsgemäß bevorzugten Quellen für erwärmtes Kühlwasser werden in Abbildung 11 verdeutlicht, wobei es erfindungsgemäß möglich ist, dass nur eine einzige dieser Quellen, dass mehrere dieser Quellen, oder dass alle diese Quellen genutzt werden zum Vorwärmen und ggf. Verdampfen von NH_3 .

[0095] Die Vortemperatur, mit der frisches, d.h. noch nicht erwärmtes Kühlwasser üblicherweise zugeführt wird, hängt vom Klima des Standortes ab. Das Kühlwasser entfernt Prozesswärme durch seine Erwärmung um eine Temperaturdifferenz von typischerweise etwa 8°C bis etwa 15°C . Die von Kühlwasser aufgenommene Wärme wird dann bevorzugt zum Vorwärmen von flüssigem NH_3 genutzt (vgl. Abbildung 7).

[0096] Die Temperatur des Kühlwassers bzw. erwärmten Kühlwassers liegt somit bevorzugt deutlich unterhalb der Temperatur des Wassers bzw. Wasserdampfs, welches in der erfindungsgemäßen NH_3 -Verdampfungseinrichtung zum Verdampfen von NH_3 eingesetzt wird. Bevorzugt beträgt die Temperatur des erwärmten Kühlwassers höchstens 100°C , bevorzugter höchstens 80°C , noch bevorzugter höchstens 60°C . Beispielsweise kann auf der Arabischen Halbinsel mit einer Kühlwasserrücklauftemperatur von ca. 50°C gerechnet werden, in Mitteleuropa eher mit ca. 30°C .

[0097] Wie bereits erwähnt, wird erfindungsgemäß unterschieden zwischen flüssigem erwärmtem Kühlwasser höherer Temperatur (bevorzugt $> 32^\circ\text{C}$ bis 44°C) einerseits, und flüssigem erwärmtem Kühlwasser niedrigerer Temperatur (bevorzugt 20°C bis 32°C) andererseits.

[0098] Wird flüssiges erwärmtes Kühlwasser niedrigerer Temperatur zum Erwärmen von NH_3 eingesetzt, so ist es erfindungsgemäß bevorzugt, zur Erzeugung dieses flüssigen erwärmten Kühlwassers

niedrigerer Temperatur im Rauchgaskanal einen Wärmetauscher einzusetzen (Abbildungen 10, 14 und 16, weiterer Wärmetauscher 71) und damit das NH_3 bis zu dessen Siedepunkt vorzuwärmen. Die anschließende Verdampfung des so erwärmten NH_3 wird dann bevorzugt nur durch Wärme aus dem Wasserdampfkondensat erreicht. LU103144

[0099] Wird flüssiges erwärmtes Kühlwasser höherer Temperatur zum Erwärmen von NH_3 eingesetzt, so kann damit das NH_3 auf deutlich höhere Temperaturen vorgewärmt werden. In diesem Fall kann im Rauchgaskanal ein Wärmetauscher vorgesehen werden zur Aufnahme von Wärme aus dem Rauchgas. Dies ist insbesondere dann sinnvoll, wenn kein H_2 -Verdichter vorhanden ist, so dass auch ein dem H_2 -Verdichter nachgeschalteter Wärmetauscher fehlt, in welchem ansonsten erwärmtes Kühlwasser höherer Temperatur anfallen würde. Alternativ ist ein solcher H_2 -Verdichter vorhanden. In diesem Fall stellt ein dem H_2 -Verdichter nachgeschalteter oder mehreren H_2 -Verdichtern zwischengeschalteter Wärmetauscher bevorzugt eine ausreichende Menge an erwärmtem Kühlwasser höherer Temperatur zur Verfügung.

[0100] Ist beispielsweise zum Vorwärmen und Verdampfung von NH_3 eine Leistung von insgesamt 709 kW erforderlich, so können ohne Einsatz von erwärmtem Kühlwasser z.B. 409 kW durch die Kondensation von Wasserdampf und die restlichen 300 kW durch Wärmeübergang aus Wasserdampfkondensat aufgebracht werden. Mit einer genügend großen Menge Kühlwasser (z.B. von 25°C auf 35°C aufgewärmt) kann eine Vorwärmung von NH_3 mit einer Leistung von 115 kW erreicht werden, die das NH_3 auf eine Temperatur von 12°C bringt. Für die Vorwärmung muss anschließend nur noch eine Leistung von 252 kW und für die Verdampfung eine Leistung von 342 kW aufgebracht werden. Durch geeignete Integration der so freigewordenen Wärme im Prozessgas kann eine Ausbeutesteigerung der Anlage um beispielsweise 0.4 bis 0.5% erreicht werden.

[0101] Darüber hinaus wird erfindungsgemäß bevorzugt zusätzlich zum Erwärmen von NH_3 Wärme aus Wasser genutzt, welches Wärme aus dem Rauchgas aufnimmt, diese Wärme dann zum Vorwärmen an NH_3 abgibt, anschließend erneut Wärme aus dem Rauchgas aufnimmt, usw. Bevorzugt wird das Wasser dazu also im Kreis zirkuliert.

[0102] Warmes Wasser (>44-90°C) oder erwärmtes Kühlwasser dienen bevorzugt nicht zum Verdampfen des NH_3 , sondern nur zur dessen Vorwärmung bis zum Siedepunkt. Bei einer Vorwärmung kann eine minimal höhere Temperatur des Wärmeträgermediums von relativ nur 10 K immer noch zu einer wirtschaftlichen Auslegung eines Wärmetauschers führen. Im Unterschied dazu sollte bei einer Verdampfung das Wärmeübertragungsmedium relativ mindestens 40 K heißer sein an seiner kältesten Stelle. Dazu müsste das warme Wasser bzw. das erwärmte Kühlwasser eine deutlich höhere Temperatur aufweisen, d.h. es müsste zu seiner Erzeugung Wärme aus dem Rauchgas und/oder Produktgas bei höherer Temperatur entnommen werden. Erfindungsgemäß bevorzugt werden zur Erzeugung von erwärmtem Kühlwasser jedoch gerade die niedrigen Temperaturniveaus genutzt, insbesondere die niedrigen

Temperaturniveaus des Rauchgases, und deswegen erfolgt damit bevorzugt lediglich eine Vorwärmung von NH_3 , nicht jedoch zusätzlich auch eine Verdampfung. LU103144

[0103] In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung ist dazu in Strömungsrichtung des NH_3 stromabwärts des Tanks und stromaufwärts der NH_3 -Verdampfungseinrichtung, bevorzugt in Strömungsrichtung des NH_3 stromabwärts der ggf. vorhandenen Vorwärmeinrichtung, bevorzugt in Strömungsrichtung des NH_3 stromaufwärts des ggf. vorhandenen Vorwärmers, ein zusätzlicher Wärmetauscher vorhanden, welcher bevorzugt zum Vorwärmen des NH_3 dient und in welchem NH_3 Wärme aus Wasser aufnimmt, welches bevorzugt im Kreis zirkuliert wird und welches zuvor Wärme aus dem Rauchgas aufgenommen hat.

[0104] Dazu steht der zusätzlicher Wärmetauscher bevorzugt mit einem weitere Wärmetauscher in Wirkverbindung. Der weitere Wärmetauscher ist bevorzugt in Strömungsrichtung des Rauchgases stromabwärts des Rauchgas-Wärmetauschers angeordnet und dient zum Erwärmen des Wassers durch Aufnahme von Wärme aus dem Rauchgas. Bevorzugt sind der zusätzliche Wärmetauscher und der weitere Wärmetauscher über eine Ringleitung miteinander verbunden, durch die das Wasser zirkuliert wird, bevorzugt mit einer Pumpe.

[0105] Die Temperatur dieses Wassers bzw. erwärmten Wassers liegt somit bevorzugt deutlich unterhalb der Temperatur des Wassers bzw. Wasserdampfs, welches in der erfindungsgemäßen NH_3 -Verdampfungseinrichtung zum Verdampfen von NH_3 eingesetzt wird. Bevorzugt beträgt die Temperatur des erwärmten Wassers (d.h. nach Aufnahme von Wärme aus dem Rauchgas) höchstens 110°C , bevorzugter höchstens 100°C , noch bevorzugter höchstens 90°C .

[0106] Das Rauchgas hat auch noch nach Durchlaufen mehrerer Wärmetauscher, in denen es Wärme an Wasser oder NH_3 als Wärmeträgermedium abgegeben hat und dadurch abgekühlt wurde, typischerweise immer noch eine vergleichsweise hohe Temperatur von z.B. etwa 150°C . Unterschreitet das Rauchgas nämlich eine Temperatur etwa 120°C , so wäre die Vorwärmung der Verbrennungsluft in einem im Rauchgaskanal angeordneten Wärmetauscher durch Aufnahme von Wärme aus dem Rauchgas nicht mehr zufriedenstellend, da dazu eine relativ hohe Temperaturdifferenz erforderlich ist (vgl. Abbildungen 8 und 9, Wärmetauscher 43). Die im Rauchgas enthaltene Restwärme kann deshalb nicht in Prozessströme integriert werden.

[0107] Das Rauchgas enthält zudem einen hohen Gehalt an N_2 : Ein Anteil an N_2 wird bei der Verbrennung von NH_3 freigesetzt. Ein Anteil an N_2 ist in der Verbrennungsluft enthalten. Ein Anteil an N_2 wird bei der katalytischen Zersetzung von NH_3 erzeugt und ggf. aus einer Druckwechselabsorptionseinrichtung in die Verbrennungseinrichtung zurückgeführt. Wegen des hohen Gehalts an N_2 liegt der Taupunkt des Rauchgases unter den herrschenden Druckverhältnissen sehr niedrig, z.B. bei etwa 60°C . Um eine Kondensation zu vermeiden, welche zur Beschädigung der im Rauchgaskanal montierten Wärmetau-

scher führen könnte, wird erfindungsgemäß bevorzugt eine Temperaturdifferenz von 25°C als Sicherheitsabstand zum Taupunkt eingehalten werden. LU103144

[0108] Bevorzugt wird diese restliche Wärme im Rauchgas (Temperaturspanne von etwa 85°C bis etwa 120°C) genutzt, indem sie von dem im Kreis zirkulierten Wasser aufgenommen wird. Dafür ist im Rauchgaskanal bevorzugt der zusätzlicher Wärmetauscher vorgesehen, durch den, bevorzugt angetrieben von einer Pumpe, Wasser als Wärmeträgermedium zirkuliert (vgl. Abbildung 10).

[0109] Das Wasser wird in diesem zusätzlichen Wärmetauscher beispielsweise von etwa 40°C auf etwa 90°C aufgewärmt und kann dann wiederum als Wärmequelle dienen für NH₃, das vorteilhaft zuvor bereits vom Kühlwasser vorgewärmt wurde.

[0110] Beispielsweise kann bei einer Austrittstemperatur des Rauchgases von 90°C (vgl. Abbildung 16), die das Abstandskriterium zum Taupunkt einhält, eine Leistung von 101 kW aufgenommen und zum Erwärmen von NH₃ genutzt werden, bis der Siedepunkt des NH₃ erreicht ist. Der in Strömungsrichtung des NH₃ stromabwärts angeordnete Vorwärmer erhöht den Anteil des verdampften NH₃ auf etwa 34%. Die in der vierten Stufe eingesetzte NH₃-Verdampfungseinrichtung ist dann nur noch eine Leistung von z.B. 320 kW aufzubringen. Verglichen mit einer nur zweistufigen Erwärmung und Verdampfung von NH₃ kann auf diese Weise die Wärmemenge, die zur Erzeugung des Wasserdampfes erforderlich ist, fast halbiert werden. So kann die Ausbeute im Bezug auf die erzeugte Menge an H₂ um z.B. etwa 0.3% erhöht werden.

[0111] Die Verwendung von Wasser bzw. Wasserdampf für die Vorwärmung, Erwärmung und Verdampfung des zunächst flüssig vorliegenden NH₃ ist wirtschaftlich und sicherheitstechnisch vorteilhaft im Vergleich zu der sonst grundsätzlich ebenfalls möglichen direkten Verwendung von Rauchgas oder Prozessgas als Wärmequelle für die Verdampfung von NH₃. Durch eine Beschädigung eines Rohres könnte NH₃ ins Abgas und damit in die Atmosphäre strömen, oder in den Prozessstrom gelangen. Eine elektrische Verdampfung von Wasser zur Erzeugung von Wasserdampf würde zu einem hohen Energieverbrauch und entsprechenden Kosten führen.

[0112] Sicherheitstechnisch und wirtschaftlich ist daher Wasser als Wärmeträgermedium vorteilhaft.

[0113] Erfindungsgemäß hat der Wasserdampf bevorzugt etwas höheren Druck als das NH₃, so dass im Falle einer Beschädigung eines Wärmetauschers (z.B. durch Rohrreißer) Wasserdampf ggf. in das NH₃ strömen würde. Durch die vergleichsweise geringe Druckdifferenz wäre ein Wasserzustrom aber gering.

[0114] In der NH₃-Verdampfungseinrichtung würde es wegen der geringen Dichte des Wasserdampfes zu einem vergleichsweise nur geringen Massenzufluss kommen, aber durch die vergleichsweise hohe Temperatur des Wasserdampfes auch zu einem deutlichen Zufluss an Energie. Als Folge würde es zu einer verstärkten Verdampfung von NH₃ kommen. Da die NH₃-Verdampfungseinrichtung und der darin integrierte Wärmetauscher aber dazu vorgesehen und ausgelegt sind, NH₃ zu verdampfen, wäre eine solche ggf. verstärkte Verdampfung von NH₃ weniger kritisch.

[0115] Im ggf. vorhandenen Vorwärmer wäre wegen der höheren Dichte der Massenzufluss aus dem Wasser höher, dafür aber der Energiezufluss geringer. LU103144

[0116] Erfindungsgemäß bevorzugte NH_3 -Verdampfungseinrichtungen und erfindungsgemäß bevorzugte Vorwärmer sind unabhängig voneinander so ausgerüstet, dass sie im NH_3 ggf. enthaltenes Wasser (Schwersieder) als "Blowdown" abziehen, so dass in einem solchen Fall ggf. gar kein Wasserdurchschlag in den Prozess passieren würde.

[0117] Sofern Wasserdampf in den Prozess eintreten sollte, wäre das Wasser in der Zersetzung von NH_3 inert und würde ebenso wie NH_3 in höheren Konzentrationen durch die Vorrichtung zur Aufreinigung von H_2 (bevorzugt Druckwechseladsorptionseinrichtung) schlagen. Die Anwesenheit von Wasser im H_2 -Produkt ist weniger gefährlich für Endabnehmer.

[0118] Im Gegensatz zum erfindungsgemäßen Einsatz von Wasser als Wärmeträgermedium hätte bei der herkömmlichen Verwendung von Prozesswärme direkt aus dem Produktgas oder dem Rauchgas zur Verdampfung von NH_3 stattdessen das NH_3 den höheren Druck. Gegenüber dem Produktgas oder Rauchgas läge eine deutliche Druckdifferenz vor, so dass es im Falle einer Beschädigung eines Wärmetauschers (z.B. durch Rohrreißer) infolge der hohen Druckdifferenz und der hohen Dichte des flüssigen NH_3 zu einem hohen Massenzufluss käme. Ein Durchschlag von NH_3 ins Rauchgas würde zur Emission durch den "Stack" führen und zu einer erheblichen Umweltbelastung. Ein Durchschlag von NH_3 ins Produktgas würde das NH_3 in das H_2 -Produkt durchleiten, was durchaus gefährlich für Endabnehmer sein könnte.

[0119] Bevorzugt werden zur Verdampfung von NH_3 mindestens zwei Wärmetauscher eingesetzt, in denen NH_3 erst bis zum Siedepunkt vorgewärmt und dann verdampft wird.

[0120] Zur Verbesserung der Sicherheit ist erfindungsgemäß die Vorwärmung, Erwärmung und Verdampfung des NH_3 vom der Zersetzung des NH_3 und dem weiteren Prozessweg entkoppelt.

Ströme

[0121] Nachfolgend werden bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung anhand der verschiedenen Ströme erläutert, welche bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens bzw. bei Betrieb/Verwendung der erfindungsgemäßen Anlage bevorzugt eingesetzt oder gebildet werden. Dazu werden nachfolgend zweckmäßigerweise folgende Ströme unterschieden:

- NH_3 :
 - von der Lagerung bis vor die katalytische Zersetzung;
 - katalytische Zersetzung;
- Verbrennungsgas;
- Verbrennungsluft;
- Produktgas;

- nach der katalytischen Zersetzung bis vor Aufreinigung von H₂;
- Abtrennung von Restmengen an nicht zersetztem NH₃;
- Aufreinigung von H₂ und Abtrennung Restgasgemisch;
- H₂ - nach der Aufreinigung bis zur Lagerung;
- Restgasgemisch;
- Rauchgas; und
- Wasser bzw. Wasserdampf.

[0122] Die nachfolgenden Erläuterungen gelten gleichermaßen für die erfindungsgemäße Anlage, die erfindungsgemäße Verwendung der Anlage sowie das erfindungsgemäße Verfahren. Dabei wird teilweise auf die Abbildungen Bezug genommen, um eine erfindungsgemäß mögliche und ggf. bevorzugte Integration einzelner Bauteile bzw. Schritte in die erfindungsgemäße Anlage bzw. das erfindungsgemäße Verfahren zu veranschaulichen. Dies bedeutet aber nicht, dass auch alle übrigen, in den jeweiligen Abbildungen gezeigten Bauteile bzw. damit in Verbindung stehenden Schritte zwangsläufig gleichzeitig verwirklicht sein müssen. Die Bezugnahmen auf die Abbildungen sind nicht einschränkend auszulegen, sondern dienen lediglich der Veranschaulichung isolierter bevorzugter Ausführungsformen der Erfindung.

NH₃ - von der Lagerung bis vor die katalytische Zersetzung

[0123] Das NH₃ wird erfindungsgemäß bevorzugt als Ausgangsmaterial gelagert.

[0124] Bevorzugt liegt das gelagerte NH₃ in einem gekühlten Tank flüssig vor, bei Atmosphärendruck und einer Temperatur unterhalb seiner Siedetemperatur von -33,5°C. Mit einer Pumpe wird NH₃ bevorzugt bei Anlagendruck in die Anlage eingespeist. Durch den erhöhten Anlagendruck steigt der Siedepunkt des NH₃. Um NH₃ in die Gasphase zu überführen, ist zur Verdampfung des NH₃ die Zufuhr von Wärme notwendig. Die Verdampfung von NH₃ erfordert erhebliche Mengen an Wärme. Bei einem Druck von z.B. 30 bar können pro Megawatt Energieeintrag etwa 2,4 t/h NH₃ vorgewärmt und verdampft werden.

[0125] Ehe das NH₃ katalytisch zersetzt werden kann, wird es erfindungsgemäß bevorzugt nacheinander auf mehrere Temperaturniveaus erwärmt.

[0126] Ausgehend von flüssigem NH₃ erfolgt bevorzugt eine Erwärmung und anschließende Verdampfung von NH₃ auf ein mittleres Temperaturniveau (<300°C) durch Aufnahme von Wärme aus Wasser bzw. Wasserdampf.

[0127] Anschließend erfolgt bevorzugt eine weitergehende Erwärmung von NH₃ auf ein hohes Temperaturniveau (>300°C) durch Aufnahme von Wärme direkt aus Rauchgas und/oder Produktgas, d.h. ohne Wasser als Wärmeträgermedium. Bei diesen anschließenden Maßnahmen zur weitergehenden Erwärmung auf ein hohes Temperaturniveau (>300°C) sind die Druckdifferenzen sowie die Dichte des NH₃

in den Wärmetauschern deutlich geringer als bei den vorherigen Maßnahmen zur Erwärmung und Verdampfung von NH_3 auf ein mittleres Temperaturniveau ($<300^\circ\text{C}$). Eventuelle Beschädigungen der Wärmetauscher (z.B. Rohrreißer) würden daher bei den anschließenden Maßnahmen (Temperaturniveau $>300^\circ\text{C}$) weit weniger drastische Sicherheitsprobleme mit sich bringen als bei den vorherigen Maßnahmen (Temperaturniveau $<300^\circ\text{C}$). LU103144

[0128] Die Energieintegration bringt NH_3 bevorzugt auf die gewünschte Temperatur am Eintritt in die NH_3 -Zersetzungseinrichtung. Zudem wird bevorzugt auch die Verbrennungsluft vorgewärmt. Dabei es von Vorteil, Wasser oder Kesselspeisewasser vorzuwärmen und zu verdampfen. Da die Prozesswärme in zwei Strängen vorliegt, im Produktgas einerseits und im Rauchgas andererseits, können die Wärmetauscher erfindungsgemäß in verschiedenen Varianten angeordnet werden.

[0129] Erfindungsgemäß bevorzugt wird flüssiges NH_3 verdampft durch Aufnahme von Wärme aus heißem Wasserdampf. Dieser heiße Wasserdampf wird seinerseits aus Wasser oder kühlerem Wasserdampf erzeugt.

[0130] Zum Zwecke der Beschreibung wird der Begriff "*Wasser*", sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben ist, für alle seine Aggregatzustände verwendet, wobei je nach Temperatur und Druck dieses Wasser flüssig oder gasförmig oder als Zweiphasensystem vorliegen kann, d.h. ggf. auch als Wasserdampf. Dies gilt analog ebenso für "*NH₃*".

[0131] Bevorzugt nimmt das Wasser in Strömungsrichtung des Rauchgases stromabwärts der Verbrennungseinrichtung Wärme aus Rauchgas und/oder in Strömungsrichtung des Produktgases stromabwärts der NH_3 -Zersetzungseinrichtung Wärme aus Produktgas auf. Dazu werden in der erfindungsgemäßen Anlage bevorzugt geeignete Wärmetauscher vorgesehen und verschaltet.

[0132] Je nach Reaktionstemperatur kann die im Produktgas enthaltene Wärmemenge geringer sein als die im Verbrennungsgas enthaltene Wärme. Dies kann Einfluss haben auf die Wärmerückgewinnung. So ist bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen am Austritt der NH_3 -Zersetzungseinrichtung (z.B. etwa 500°C) die Wärmemenge im Produktgas deutlich geringer als im Rauchgas. In einem solchen Fall wird erfindungsgemäß bevorzugt die Wasserdampferzeugung zum großen Teil oder vollständig mit Wärme aus dem Rauchgas aus der Verbrennungseinrichtung durchgeführt. Diese Variante der Verschaltung der Komponenten für die Wärmerückgewinnung hat zwar den Nachteil eines niedrigeren Temperaturgefälles zwischen Rauchgas und eingespeistem Wasser, kann ggf. aber durch eine größere NH_3 -Verdampfungseinrichtung oder eine Verringerung des Druckniveaus kompensiert werden.

[0133] Es kann erfindungsgemäß auch bevorzugt sein, zwei NH_3 -Verdampfungseinrichtungen vorzusehen, welche parallel geschaltet sein können. Das NH_3 wird dann bevorzugt ggf. zunächst in einem Vorwärmer aufgewärmt und danach über zwei zueinander parallele Leitungen jeweils in eine erste NH_3 -Verdampfungseinrichtung und eine zweite NH_3 -Verdampfungseinrichtung geleitet. Bevorzugt kann die zweite NH_3 -Verdampfungseinrichtung mit Dampf gespeist werden, während der ersten NH_3 -Verdamp-

fungseinrichtung Wasserdampfkondensat zugeführt wird. Nach dem Durchströmen der ersten Verdampfungseinrichtung gelangt das Wasserdampfkondensat bevorzugt zum Vorwärmer und durchströmt diesen ebenfalls unter Wärmeabgabe. LU103144

[0134] In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung nimmt Wasser in Strömungsrichtung des Rauchgases stromabwärts der Verbrennungseinrichtung in mindestens einem ersten Wärmetauscher und mindestens einem zweiten Wärmetauscher Wärme aus dem Rauchgas auf, wobei das Rauchgas beim Durchströmen des ersten Wärmetauschers eine höhere Temperatur aufweist als beim Durchströmen des zweiten Wärmetauschers (vgl. Abbildung 10, erster Wärmetauscher: Rauchgas-Wärmetauscher 52; zweiter Wärmetauscher: weiterer Wärmetauscher 71).

[0135] Erfindungsgemäß bevorzugte Stationen, die das NH_3 auf dem Weg vom Tank bis zur NH_3 -Zersetzungseinrichtung bevorzugt durchläuft, werden nachfolgend erläutert.

[0136] In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung verlässt flüssiges NH_3 einen Tank und wird mit einer Pumpe bei Anlagendruck in die Anlage eingespeist. Um das NH_3 zu verdampfen, ist in Strömungsrichtung des NH_3 stromabwärts des Tanks die NH_3 -Verdampfungseinrichtung angeordnet, in welcher NH_3 Wärme aus Wasserdampf aufnimmt, welcher seinerseits zuvor Wärme aus Produktgas und/oder Rauchgas aufgenommen hat (vgl. Abbildungen 1-10, NH_3 -Verdampfungseinrichtung 14).

[0137] Bevorzugt ist in Strömungsrichtung des NH_3 stromabwärts des Tanks und stromaufwärts der NH_3 -Verdampfungseinrichtung ein Vorwärmer angeordnet, welcher bevorzugt zum Erwärmen des NH_3 auf die gewünschte Temperatur am Eintritt in die NH_3 -Verdampfungseinrichtung dient und in welchem NH_3 Wärme aus Wasser aufnimmt, welches seinerseits zuvor die NH_3 -Verdampfungseinrichtung als Wasserdampfkondensat verlassen hat. Bevorzugt werden Wasserdampf und Wasserdampfkondensat im Gegenstrom durch den Vorwärmer und die NH_3 -Verdampfungseinrichtung geleitet (vgl. Abbildungen 4-10, Vorwärmer 13).

[0138] Bevorzugt ist in Strömungsrichtung des NH_3 stromabwärts der NH_3 -Verdampfungseinrichtung ein erster Wärmetauscher angeordnet, welcher bevorzugt zur weiteren Erwärmung des NH_3 dient und in welchem NH_3 bevorzugt Wärme aus Produktgas aufnimmt (vgl. Abbildungen 8 und 9, Wärmetauscher 20).

[0139] Bevorzugt ist in Strömungsrichtung des NH_3 stromabwärts des ersten Wärmetauschers ein zweiter Wärmetauscher angeordnet, welcher bevorzugt zur weiteren Erwärmung des NH_3 dient und in welchem NH_3 bevorzugt Wärme aus Rauchgas aufnimmt (vgl. Abbildungen 8 und 9, Wärmetauscher 22).

[0140] In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung, wenn die katalytische Zersetzung des NH_3 zweistufig in einer ersten NH_3 -Zersetzungseinrichtung (Vorreaktor) und einer zweiten NH_3 -Zersetzungseinrichtung erfolgt, ist bevorzugt in Strömungsrichtung des NH_3 stromabwärts ersten NH_3 -Zersetzungseinrichtung (Vorreaktor) und bevorzugt stromaufwärts zweiten NH_3 -Zersetzungseinrichtung ein weiterer Wärmetauscher angeordnet, welcher bevorzugt zum Erwärmen des Zwischenproduktgases

nach dem Verlassen der ersten NH_3 -Zersetzungseinrichtung (Vorreaktor) und vor Eintritt in die zweite NH_3 -Zersetzungseinrichtung (zusammen mit Verbrennungseinrichtung analog Primärreformer) dient und in welchem NH_3 bevorzugt Wärme aus Rauchgas aufnimmt (vgl. Abbildung 9, weiterer Wärmetauscher 67). LU103144

[0141] In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung ist in Strömungsrichtung des NH_3 stromabwärts des Tanks und stromaufwärts der NH_3 -Verdampfungseinrichtung, bevorzugt auch in Strömungsrichtung des NH_3 stromaufwärts des ggf. vorhandenen Vorwärmers, eine Vorwärmeeinrichtung angeordnet, welche bevorzugt zum Vorwärmen des NH_3 dient und in welcher NH_3 Wärme aus Wasser aufnimmt, welches seinerseits zuvor an anderer Stelle als Kühlwasser angefallen ist, bevorzugt in einem Prozesskühler in Strömungsrichtung des Produktgases stromaufwärts einer Druckwechseladsorptionseinrichtung oder in einem Wärmetauscher eines H_2 -Verdichters (vgl. Abbildungen 7 und 10, Vorwärmeeinrichtung 70).

[0142] In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung ist in Strömungsrichtung des NH_3 stromabwärts des Tanks und stromaufwärts der NH_3 -Verdampfungseinrichtung, bevorzugt in Strömungsrichtung des NH_3 stromabwärts der ggf. vorhandenen Vorwärmeeinrichtung, bevorzugt in Strömungsrichtung des NH_3 stromaufwärts des ggf. vorhandenen Vorwärmers, ein zusätzlicher Wärmetauscher vorhanden, welcher bevorzugt zum Vorwärmen des NH_3 dient und in welchem NH_3 Wärme aus Wasser aufnimmt, welches bevorzugt im Kreis zirkuliert wird und welches zuvor Wärme aus dem Rauchgas aufgenommen hat (vgl. Abbildung 10, zusätzlicher Wärmetauscher 73).

[0143] Erfindungsgemäß bevorzugt wird flüssiges NH_3 in mindestens einer Stufe, bevorzugter in mindestens zwei Stufen, noch bevorzugter in mindestens drei Stufen, besonders bevorzugt in mindestens vier Stufen erwärmt und von der flüssigen Phase in die Gasphase überführt, d.h. verdampft. Dabei erreicht das NH_3 jeweils bevorzugt ein mittleres Temperaturniveau ($<300^\circ\text{C}$).

[0144] Bei einstufiger Erwärmung und Verdampfung wird das flüssige NH_3 bevorzugt in einer einzelnen Stufe erwärmt und dabei auch sofort verdampft (vgl. Abbildungen 1 bis 3). In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung wird dazu mindestens ein Wärmetauscher vorgesehen und verschaltet (vgl. Abbildung 1, Rauchgas-Wärmetauscher 52; Abbildung 2, Produktgas-Wärmetauscher 26). In anderen bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung werden dazu mindestens zwei Wärmetauscher vorgesehen und verschaltet (vgl. Abbildung 3, Produktgas-Wärmetauscher 26 und Rauchgas-Wärmetauscher 52).

[0145] Bei zweistufiger Erwärmung und Verdampfung wird das NH_3 bevorzugt zunächst in einer ersten Stufe erwärmt (aber noch nicht vollständig verdampft) und anschließend in einer zweiten Stufe verdampft (vgl. Abbildungen 4 bis 6, 8, 9). In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung werden dazu für die erste Stufe mindestens ein Wärmetauscher und für die zweite Stufe ebenfalls mindestens ein Wärmetauscher vorgesehen und verschaltet (vgl. Abbildung 4, Stufe 1: Vorwärmer 13; Stufe 2: Pro-

duktgas-Wärmetauscher 26 oder Rauchgas-Wärmetauscher 52). In anderen bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung werden dazu für die erste Stufe mindestens ein Wärmetauscher und für die zweite Stufe mindestens zwei Wärmetauscher vorgesehen (vgl. Abbildungen 5, 6, 8 und 9 Stufe 1: Vorwärmer 13; Stufe 2: Produktgas-Wärmetauscher 26 und Rauchgas-Wärmetauscher 52). LU103144

[0146] Bei dreistufiger Erwärmung und Verdampfung wird das flüssige NH_3 bevorzugt zunächst in einer ersten Stufe vorgewärmt (aber noch nicht vollständig verdampft), danach in einer zweiten Stufe zusätzlich erwärmt (aber ebenfalls noch nicht vollständig verdampft) und anschließend in einer dritten Stufe verdampft (vgl. Abbildung 7).

[0147] In bevorzugten Ausführungsformen ist das Verhältnis aus Kondensationsenthalpie und latenter Wärme des Wasserdampfkondensats so, dass der Vorwärmer auch bei zweistufigem Betrieb bereits einen gewissen Teil des NH_3 verdampft. Wollte man stattdessen den Vorwärmer ausschließlich zur Vorwärmung nutzen, um die Verdampfung von NH_3 ausschließlich über die Kondensationsenthalpie des Wasserdampfes zu realisieren, müsste die Menge an Wasserdampf erheblich vergrößert werden, und das Wasserdampfkondensat würde mit einer sehr hohen verbleibenden Temperatur austreten, was von Nachteil wäre.

[0148] In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung werden dazu für die erste Stufe mindestens ein Wärmetauscher, für die zweite Stufe ebenfalls mindestens ein Wärmetauscher und für die dritte Stufe auch mindestens ein Wärmetauscher vorgesehen und verschaltet (vgl. Abbildung 7, Stufe 1: Vorwärmereinrichtung 70; Stufe 2: Vorwärmer 13; Stufe 3: Produktgas-Wärmetauscher 26 oder Rauchgas-Wärmetauscher 52). In anderen bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung werden dazu für die erste Stufe mindestens ein Wärmetauscher, für die zweite Stufe ebenfalls mindestens ein Wärmetauscher und für die dritte Stufe mindestens zwei Wärmetauscher vorgesehen (nicht als Abbildung gezeigt; entspricht Variation von Abbildung 5 oder 6 durch die Ausführungsform gemäß Abbildung 7; Stufe 1: Vorwärmereinrichtung 70; Stufe 2: Vorwärmer 13; Stufe 3: Produktgas-Wärmetauscher 26 und Rauchgas-Wärmetauscher 52). Aus Abbildung 10 kann ebenfalls eine dreistufige Erwärmung und Verdampfung wird das flüssige NH_3 hergeleitet werden, und zwar wenn entweder Vorwärmereinrichtung 70 fehlt oder wenn der zusätzliche Wärmetauscher 73 fehlt.

[0149] Bei vierstufiger Erwärmung und Verdampfung wird das flüssige NH_3 bevorzugt zunächst in einer ersten Stufe ersten Stufe vorgewärmt (aber noch nicht verdampft), danach in einer zweiten Stufe zusätzlich angewärmt (aber ebenfalls noch nicht vollständig verdampft), dann in einer dritte Stufe zusätzlich erwärmt (aber ebenfalls noch nicht vollständig verdampft) und anschließend in einer dritten Stufe verdampft (vgl. Abbildung 10). In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung werden dazu für die erste Stufe mindestens ein Wärmetauscher, für die zweite Stufe ebenfalls mindestens ein Wärmetauscher, für die dritte Stufe auch mindestens ein Wärmetauscher und für die vierte Stufe mindestens ein, bevorzugt mindestens zwei Wärmetauscher vorgesehen und verschaltet (vgl. Abbildung 10, Stufe

1: Vorwärmeeinrichtung 70; Stufe 2: zusätzlicher Wärmetauscher 73; Stufe 3: Vorwärmer 13; Stufe 4: LU103144 Produktgas-Wärmetauscher 26 (nicht gezeigt) und Rauchgas-Wärmetauscher 52).

[0150] Nachdem das NH_3 erwärmt und verdampft wurde, hat es bevorzugt ein mittleres Temperaturniveau erreicht ($<300^\circ\text{C}$).

[0151] Erfindungsgemäß bevorzugt erfolgt anschließend ein weitere Aufheizen von NH_3 auf ein hohes Temperaturniveau ($>300^\circ\text{C}$) durch Aufnahme von Wärme aus Rauchgas und/oder Produktgas. Dazu wird in mindestens einem Wärmetauscher Wärme aus dem Produktgas in Strömungsrichtung des Produktgases stromabwärts der NH_3 -Zersetzungseinrichtung und/oder aus dem Rauchgas in Strömungsrichtung des Rauchgases stromabwärts der Verbrennungseinrichtung aufgenommen.

[0152] In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung erfolgt das weitere Aufheizen von NH_3 zunächst durch Aufnahme von Wärme aus dem Produktgas in einem dafür vorgesehen und verschalteten ersten Wärmetauscher. Der erste Wärmetauscher ist bevorzugt in Strömungsrichtung des Produktgases stromabwärts der NH_3 -Zersetzungseinrichtung angeordnet und wird einerseits von dem heißen Produktgas und andererseits von dem weiter zu erwärmenden NH_3 durchströmt. Aus dem Produktgas rückgewonnene Wärme wird so zur weiteren Aufheizung von NH_3 genutzt (vgl. Abbildungen 8 und 9, Wärmetauscher 20).

[0153] In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung erfolgt das weitere Aufheizen von NH_3 alternativ oder anschließend durch Aufnahme von Wärme aus dem Rauchgas in einem dafür vorgesehen und verschalteten zweiten Wärmetauscher. Der zweite Wärmetauscher ist bevorzugt in Strömungsrichtung des Rauchgases stromabwärts der Verbrennungseinrichtung angeordnet und wird einerseits von dem heißen Rauchgas und andererseits von dem weiter zu erwärmenden NH_3 durchströmt. Aus dem Rauchgas rückgewonnene Wärme wird so zur weiteren Aufheizung von NH_3 genutzt (vgl. Abbildungen 8 und 9, Wärmetauscher 22).

NH_3 - katalytische Zersetzung

[0154] Die erfindungsgemäße katalytische Zersetzung von NH_3 ist die eigentliche Reaktion zur Bildung des H_2 , welche grundsätzlich thermisch abläuft, jedoch durch den Einsatz eines NH_3 -Zersetzungskatalysators beschleunigt wird. Die katalytische Zersetzung von NH_3 kann erfindungsgemäß bei verschiedenen Bedingungen unter Einsatz verschiedener NH_3 -Zersetzungskatalysatoren und mit verschiedenen Verschaltungen mit unterschiedlichen Reaktortypen durchgeführt werden.

[0155] Erfindungsgemäß erfolgt die katalytische Zersetzung von NH_3 bevorzugt durch Zufuhr von Wärme in Gegenwart eines NH_3 -Zersetzungskatalysators. Wichtige Parameter für die katalytische Zersetzung von NH_3 sind die Art des NH_3 -Zersetzungskatalysators, die Reaktionstemperatur sowie die Reaktionsdruck.

[0156] Als NH_3 -Zersetzungskatalysator kommen erfindungsgemäß verschiedene Materialien in Betracht. Die Reaktionstemperatur, bei der die katalytische Zersetzung von NH_3 abläuft, ist insbesondere durch die Wahl des NH_3 -Zersetzungskatalysators vorgegeben. LU103144

[0157] In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung wird ein Nickel-basierter NH_3 -Zersetzungskatalysator eingesetzt. Die Reaktionstemperatur und der Reaktionsdruck bestimmen den Gleichgewichtsumsatz. Bei 900°C und 20 bar Druck verläuft die Zersetzung von NH_3 beinahe quantitativ. Bei 650°C beträgt der Umsatz an NH_3 etwa 98,5%, bei 500°C nur noch etwa 95%. Erfindungsgemäß werden bevorzugt Reaktionstemperaturen im Bereich von etwa 600°C bis etwa 900°C , bevorzugt etwa 600°C bis etwa 700°C eingestellt, so dass ein hoher Umsatz erreicht wird. Im Hinblick auf Energiebilanz und Umsatz liegen optimale Reaktionstemperaturen im Bereich von etwa 630°C bis 640°C . Nickel-basierte NH_3 -Zersetzungskatalysatoren sind trotz der vergleichsweise hohen Reaktionstemperatur vorteilhaft. Wegen des hohen Umsatzes ist der verbleibende Restgehalt an nicht zersetztem NH_3 im Produktgas vergleichsweise gering, so dass bevorzugt auf eine separate Abscheidung von nicht zersetztem NH_3 für dessen Rückgewinnung verzichtet wird. Stattdessen erfolgt dann die gemeinsame Abscheidung von N_2 und nicht zersetztem NH_3 aus dem Produktgas durch Druckwechseladsorption im Zuge der Aufreinigung von H_2 zusammengefasst werden.

[0158] Bevorzugt umfasst der NH_3 -Zersetzungskatalysator geträgertes Nickel. Bevorzugte Trägermaterialien sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Al_2O_3 , MgO , SiO_2 , mesoporöses SiO_2 (z.B. MCF-17, MCM-41, SBA-15), Zeolith (z.B. HY, H-ZSM-5), BaMnO_3 , BaTiO_3 , BaZrO_3 , CaMnO_3 , CaTiO_3 , CaZrO_3 , CeO_2 , Gd_2O_3 , GdAlO_3 , KNbO_3 , La_2O_3 , LaAlO_3 , MnO_2 , NaNbO_3 , Nb_2O_5 , Sm_2O_3 , SmAlO_3 , SrMnO_3 , SrTiO_3 , SrZrO_3 , TiO_2 , Y_2O_3 , ZrO_2 , Kohlenstoff (z.B. CNTs, SWCNTs, AX-21, MSC-30, MESO-C, GNP, Aktivkohle, Graphen, Graphenoxid), Attapulgit, Hydrocalumit, Sepiolit, und Mischungen daraus.

[0159] In anderen bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung wird ein Ruthenium-basierter NH_3 -Zersetzungskatalysator eingesetzt. Dafür werden erfindungsgemäß bevorzugt Reaktionstemperaturen im Bereich von etwa 450°C bis etwa 500°C eingestellt, wobei allerdings etwas geringere Umsätze von beispielsweise etwa 95% erzielbar sind, so dass der verbleibende Restgehalt an nicht zersetztem NH_3 im Produktgas größer ist.

[0160] Alternativ können gegebenenfalls auch andere NH_3 -Zersetzungskatalysatoren bei noch niedrigeren Reaktionstemperaturen eingesetzt werden. Je niedriger die Reaktionstemperatur ist, desto niedriger ist der Umsatz und desto mehr nicht zersetztes NH_3 muss aus dem Produktgas abgeschieden und zurückgeführt werden.

[0161] Der Reaktionsdruck beträgt erfindungsgemäß bevorzugt etwa 15 bar a bis etwa 25 bar a. Die Stöchiometrie der Reaktion ($2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$) erhöht das Volumen, weshalb sich ein erhöhter Reaktionsdruck grundsätzlich negativ auf den Umsatz auswirkt. Andererseits ist es sinnvoll, den Gesamtpro-

zess bei höheren Drücken zu betreiben, um das Behältervolumen und damit die Investitionskosten zu begrenzen. Bei einem Reaktionsdruck von nur 1 bar könnten bei Reaktionstemperaturen ab 400°C Umsätze von mehr als 99% erreicht werden. Da ein Reaktionsdruck von 1 bar jedoch nur für Kleinstanlagen sinnvoll ist, wird die erfindungsgemäße Anlage bevorzugt bei höherem Reaktionsdruck betrieben, auch wenn dadurch eine gewisse Einbuße an Umsatz in Kauf genommen werden muss. LU103144

[0162] Der Reaktionsdruck ist insbesondere vorgegeben durch die Ausführung der Aufreinigung von H_2 . Die erfindungsgemäß bevorzugte Druckwechselabsorption (PSA) zur Aufreinigung von H_2 kann erfindungsgemäß bevorzugt bei einem Druck im Bereich von etwa 15 bar bis etwa 25 bar effektiv betrieben werden. Bevorzugt liegt der Druck des Produktgases beim Verlassen der NH_3 -Zersetzungseinrichtung im Bereich von etwa 15 bis etwa 25 bar a, bevorzugter etwa 18 bar a bis etwa 22 bar a, noch bevorzugter etwa 19 bar a bis etwa 21 bar a. Auf diese Weise wird ein guter Ausgleich gefunden zwischen den Anforderungen der Druckwechseladsorption einerseits und dem erzielten Umsatz andererseits.

[0163] Die Zersetzung von NH_3 kann grundsätzlich in unterschiedlichen Reaktortypen ablaufen.

[0164] Bei adiabater Reaktionsführung wird die innere Wärme des Reaktionsgases als Energiequelle für die Reaktion verwendet. Geeignete Reaktoren dafür sind autotherme Reformer und Sekundärreformer, welche mit interner Energieerzeugung arbeiten. Dem Prozessgas wird Verbrennungsluft zugefügt und ein Teil des Reaktionsgases wird verbrannt, um die Temperatur so zu erhöhen, dass am Reaktoraustritt die gewünschte Temperatur herrscht. Nachteilig ist die Anwesenheit des bei der Verbrennung entstehenden Wassers im Prozessgas, das durch Kondensation entfernt werden muss. Ein Teil des nicht zersetzten NH_3 löst sich dann im kondensierten Wasser und geht verloren. Außerdem führen die hohen Temperaturen zur Bildung erheblicher Mengen an Stickoxiden.

[0165] Erfindungsgemäß werden diese Nachteile vermieden, indem das Produktgas physikalisch von dem Verbrennungsgas und dem daraus gebildeten Rauchgas getrennt ist. Das Produktgas wird in der erfindungsgemäßen NH_3 -Zersetzungseinrichtung durch Zersetzung von NH_3 gebildet und verlässt die NH_3 -Zersetzungseinrichtung über einen eigenen Auslass. Das Verbrennungsgas wird zusammen mit Verbrennungsluft in der Verbrennungseinrichtung verbrannt und das dabei gebildete Rauchgas verlässt die Verbrennungseinrichtung ebenfalls über einen eigenen Auslass, vorzugsweise in einen Rauchgaskanal. Produktgas und Rauchgas werden nicht miteinander vermischt, sondern bleiben physikalisch voneinander getrennt. Bei der Verbrennung des Verbrennungsgases gebildete Verbrennungswärme strömt als Wärmestrom in die NH_3 -Zersetzungseinrichtung und liefert so die erforderliche Wärme für die Aufrechterhaltung der endothermen Zersetzung von NH_3 .

[0166] Bevorzugt wird die katalytische Zersetzung von NH_3 isotherm, quasi-isotherm oder in einer Mischform von isothermer und adiabater Prozessführung durchgeführt. Bei isothermer Reaktionsführung bleibt die Temperatur des Gases weitgehend unverändert.

[0167] In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung erfolgt die katalytische Zersetzung von NH_3 in einem Reaktor analog einem Primärreformer. Dazu umfasst der Reaktor sowohl die erfindungsgemäße NH_3 -Zersetzungseinrichtung als auch die erfindungsgemäße Verbrennungseinrichtung. LU103144

[0168] Der NH_3 -Zersetzungskatalysator ist dazu bevorzugt in mindestens einem von NH_3 durchströmten Rohr angeordnet, bevorzugter mindestens zwei Rohren, noch bevorzugter mindestens drei Rohren (NH_3 -Zersetzungseinrichtung). Das mindestens eine Rohr enthält den NH_3 -Zersetzungskatalysator. Das mindestens eine Rohr wird bevorzugt von oben nach unten mit NH_3 durchströmt. In einer physikalisch getrennten Brennkammer wird bevorzugt als Verbrennungsgas ein Gemisch aus NH_3 und H_2 zusammen mit Verbrennungsluft verbrannt (Verbrennungseinrichtung). Der bei der katalytischen Zersetzung von NH_3 neben H_2 gebildete N_2 ist inert und dient als zusätzlicher Wärmeträger. Die durch den Verbrennungsprozess in der Brennkammer der Verbrennungseinrichtung erzeugte Verbrennungswärme wird zur Aufheizung der NH_3 -Zersetzungseinrichtung genutzt, bevorzugt des Rohrs bzw. der Rohre, durch die das zu zersetzende NH_3 hindurchgeleitet wird. Dazu wird ein Wärmestrom von der Verbrennungseinrichtung in die NH_3 -Zersetzungseinrichtung geleitet.

[0169] In besonders bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung wird NH_3 vor Eintritt in die erfindungsgemäße NH_3 -Zersetzungseinrichtung vorgeheizt. Durch diese Vorheizung beträgt die Temperatur des NH_3 vor Eintritt in die erfindungsgemäße NH_3 -Zersetzungseinrichtung bevorzugt mindestens etwa 600°C , bevorzugt mindestens etwa 630°C . Die Temperatur des NH_3 beträgt bevorzugt höchstens etwa 850°C , bevorzugter höchstens etwa 820°C . Besonders bevorzugt beträgt die Temperatur des NH_3 bei Eintritt in die erfindungsgemäße NH_3 -Zersetzungseinrichtung etwa 780°C bis 820°C , bevorzugt etwa 800°C . Dabei bilden die erfindungsgemäße NH_3 -Zersetzungseinrichtung sowie die erfindungsgemäße Verbrennungseinrichtung bevorzugt einen analog einem Primärreformer ausgeführten Reaktor. Bevorzugt ist der NH_3 -Zersetzungskatalysator Nickel-basiert. In bevorzugten Ausführungsformen beträgt die Reaktionstemperatur in der NH_3 -Zersetzungseinrichtung, bevorzugt in dem mindestens einen Rohr, welches den NH_3 -Zersetzungskatalysator enthält und durch welches das NH_3 geleitet wird, bevorzugt etwa 630°C bis etwa 670°C , vorzugsweise etwa 650°C . In anderen bevorzugten Ausführungsformen beträgt diese Temperatur etwa 660°C bis 700°C , vorzugsweise etwa 680°C . Das Produktgas verlässt den Reaktor (die NH_3 -Zersetzungseinrichtung) bevorzugt bei einem Druck von etwa 15 bar a bis etwa 25 bar a, vorzugsweise etwa 20 bar a.

[0170] In weiteren besonders bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung erfolgt die Zersetzung von NH_3 zweistufig in zwei nacheinander durchströmten NH_3 -Zersetzungseinrichtungen (vgl. Abbildung 9). In einem Vorreaktor (erste NH_3 -Zersetzungseinrichtung) wird zunächst nur ein Teil des NH_3 zersetzt. Die restliche Zersetzung von NH_3 bis zum maximal erreichten Umsatz erfolgt dann anschließend in einer zweiten NH_3 -Zersetzungseinrichtung. Bevorzugt bildet dazu die zweite NH_3 -Zersetzungseinrichtung zusammen mit der erfindungsgemäßen Verbrennungseinrichtung einen vorstehend näher beschriebenen, analog einem Primärreformer ausgeführten Reaktor.

[0171] Bevorzugt wird das NH_3 vor Einleitung in den Vorreaktor (erste NH_3 -Zersetzungseinrichtung) LU103144 vorgeheizt. Bevorzugt beträgt die Temperatur des NH_3 nach Aufheizung und bei Eintritt in den Vorreaktor (erste NH_3 -Zersetzungseinrichtung) etwa 620°C bis etwa 680°C , bevorzugter etwa 650°C . Das vorgeheizte NH_3 tritt dann in den Vorreaktor ein, welcher NH_3 -Zersetzungskatalysator enthält und in dem zu einem gewissen Ausmaß eine katalytische Zersetzung von NH_3 zu N_2 und H_2 erfolgt. Es wird ein Zwischenproduktgas gebildet, welches noch erhebliche Restmengen an nicht zersetztem NH_3 , aber auch bereits gebildetes N_2 und H_2 enthält. Infolge der endothermen Zersetzung von NH_3 kühlt sich das Zwischenproduktgas bevorzugt ab.

[0172] Bevorzugt beträgt der Umsatz von zersetztem NH_3 im Vorreaktor höchstens 25%, bevorzugter höchstens 20% des insgesamt erreichten Gesamtumsatzes.

[0173] Bevorzugt beträgt der Umsatz von zersetztem NH_3 im Vorreaktor mindestens 10%, bevorzugter mindestens 15% des insgesamt erreichten Gesamtumsatzes.

[0174] Nach Verlassen des Vorreaktors wird das Zwischenproduktgas bevorzugt erneut aufgeheizt, ehe es in die nachgeschaltete, zweite NH_3 -Zersetzungseinrichtung eintritt. Bevorzugt beträgt die Temperatur des Zwischenproduktgases nach erneuter Aufheizung und bei Eintritt in die zweite NH_3 -Zersetzungseinrichtung etwa 620°C bis etwa 680°C , bevorzugter etwa 650°C . In der zweiten NH_3 -Zersetzungseinrichtung erfolgt dann die restliche Zersetzung von NH_3 bis zum insgesamt erreichten Gesamtumsatz.

[0175] Bei dieser bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann bei gleichem Gesamtumsatz die Temperatur des Zwischenproduktgases bei Eintritt in den Vorreaktor (erste NH_3 -Zersetzungseinrichtung) und bei Eintritt in die zweite NH_3 -Zersetzungseinrichtung jeweils niedriger sein als die Temperatur des NH_3 bei einstufiger Zersetzung von NH_3 , wenn also nur eine einzelne NH_3 -Zersetzungseinrichtung durchströmt wird. Wegen der niedrigeren Temperatur kommt es in geringerem Maße zu Nitrierungen der Rohrleitungen, wodurch die Lebensdauer des Stahls erhöht wird, der mit NH_3 im Kontakt kommt.

[0176] Der NH_3 -Zersetzungskatalysator in der ersten NH_3 -Zersetzungseinrichtung (Vorreaktor) ist bevorzugt der gleiche wie in der zweiten NH_3 -Zersetzungseinrichtung.

Verbrennungsgas

[0177] Erfindungsgemäß wird Wärme durch Verbrennung eines Verbrennungsgases in einer Verbrennungseinrichtung bereitgestellt. Die Verbrennungseinrichtung weist dafür bevorzugt einen oder mehrere Brenner auf, bevorzugt mindestens zwei Brenner, bevorzugter mindestens drei Brenner.

[0178] Das Verbrennungsgas enthält bevorzugt NH_3 . Die erfindungsgemäße Verbrennungseinrichtung ist daher bevorzugt eine NH_3 -Verbrennungseinrichtung.

[0179] Das Verbrennungsgas enthält bevorzugt eine Mischung aus H_2 und NH_3 , da diese Mischung eine mittlere Flammtemperatur erzeugt und bessere Verbrennungseigenschaften als reines NH_3 auf-

weist. Durch ein geeignetes Mischungsverhältnis von H_2 und NH_3 wird zudem weniger Stickoxid gebildet als in Abwesenheit von H_2 . LU103144

Verbrennungsluft

[0180] Bevorzugt wird der Verbrennungseinrichtung (Brennkammer des Reaktors) Verbrennungsluft zugeführt, welche bevorzugt zuvor in wenigstens einem Wärmetauscher vorgewärmt wird. Bevorzugt ist dieser wenigstens eine Wärmetauscher im Rauchgaskanal angeordnet, wobei die Verbrennungsluft Wärme aus dem Rauchgas aufnimmt. Somit kann überschüssige Wärme im Rauchgas für die Vorwärmung der Verbrennungsluft genutzt werden (vgl. Abbildungen 8 und 9, Wärmetauscher 43 oder Wärmetauscher 45).

[0181] Bevorzugt wird die Verbrennungsluft in wenigstens zwei Wärmetauschern vorgewärmt. Bevorzugt sind diese wenigstens zwei Wärmetauscher beide im Rauchgaskanal angeordnet, wobei die Verbrennungsluft jeweils Wärme aus dem Rauchgas aufnimmt. In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung ist ein erster Wärmetauscher im Rauchgaskanal in Strömungsrichtung des Rauchgases stromabwärts des Rauchgas-Wärmetauschers angeordnet und dient bevorzugt zum Vorwärmen der Verbrennungsluft, wobei die Verbrennungsluft Wärme aus dem Rauchgas aufnimmt (vgl. Abbildungen 8 und 9, Wärmetauscher 43). Bevorzugt ist ein zweiter Wärmetauscher im Rauchgaskanal in Strömungsrichtung des Rauchgases stromaufwärts des Rauchgas-Wärmetauschers angeordnet und dient bevorzugt zum weiteren Erwärmen der Verbrennungsluft, wobei die Verbrennungsluft erneut Wärme aus dem Rauchgas aufnimmt (vgl. Abbildungen 8 und 9, Wärmetauscher 45).

[0182] Bevorzugt wird die Verbrennungsluft vor der Einspeisung in die Anlage über einen Filter gereinigt, mit einem Verdichter auf den erforderlichen Druck verdichtet und anschließend über wenigstens einen Wärmetauscher im Rauchgaskanal geleitet und erwärmt. Von dort strömt die erwärmte Verbrennungsluft in die Verbrennungseinrichtung. Kurz vor Eintritt in die Verbrennungseinrichtung oder innerhalb der Verbrennungseinrichtung wird die Verbrennungsluft mit dem Verbrennungsgas (bevorzugt NH_3 im Gemisch mit H_2) vermischt.

Produktgas - nach der katalytischen Zersetzung bis vor Aufreinigung von H_2

[0183] Das Produktgas verlässt die NH_3 -Zersetzungseinrichtung bei hoher Temperatur. Um die in dem Produktgas enthaltene Wärme zu nutzen, ist in Strömungsrichtung des Produktgases stromabwärts der NH_3 -Zersetzungseinrichtung bevorzugt mindestens ein Wärmetauscher angeordnet, der vom Produktgas durchströmt wird, ehe das Produktgas einer Aufreinigung von H_2 zugeführt wird. Bevorzugt werden mindestens zwei Wärmetauscher, bevorzugter wenigstens drei Wärmetauscher, noch bevorzugter wenigstens vier Wärmetauscher vom Produktgas durchströmt, ehe das Produktgas einer Aufreinigung von H_2 zugeführt wird.

[0184] Bevorzugt liegt die Temperatur des Produktgases beim Austritt aus der NH_3 -Zersetzungseinrichtung im Bereich von etwa $650 \pm 100^\circ C$, bevorzugter etwa $650 \pm 50^\circ C$.

[0185] Bevorzugt ist in Strömungsrichtung des Produktgases stromabwärts der NH_3 -Zersetzungseinrichtung ein Produktgas-Wärmetauscher als Teil einer H_2O -Verdampfungseinrichtung angeordnet. So können Wasserstoffversprüdungen vermieden werden. Der Produktgas-Wärmetauscher steht bevorzugt mit einer Wasserdampftrommel in Wirkverbindung. Die H_2O -Verdampfungseinrichtung umfasst somit bevorzugt den Produktgas-Wärmetauscher und die Wasserdampftrommel. Dabei wird bevorzugt Wärme, welche in dem heißen Produktgas enthalten ist, welches die NH_3 -Zersetzungseinrichtung verlässt, durch Wasser in dem Produktgas-Wärmetauscher aufgenommen und dazu genutzt, Wasserdampf in der Wasserdampftrommel zu erhitzen bzw. zu erzeugen. Die Wasserdampftrommel wird vorzugsweise mit demineralisiertem Wasser gespeist. Der Wasserdampf wird über ein Leitungssystem in die NH_3 -Verdampfungseinrichtung eingespeist, in der NH_3 Wärme aus dem Wasserdampf aufnimmt und verdampft. Nach dem Verlassen der NH_3 -Verdampfungseinrichtung wird das NH_3 anschließend weiter erwärmt und der NH_3 -Zersetzungseinrichtung zugeführt. LU103144

[0186] Bevorzugt liegt die Temperatur des Produktgases beim Austritt aus dem Produktgas-Wärmetauscher im Bereich von etwa $350 \pm 100^\circ\text{C}$, bevorzugter etwa $350 \pm 50^\circ\text{C}$.

[0187] Bevorzugt ist in Strömungsrichtung des Produktgases stromabwärts des Produktgas-Wärmetauschers (H_2O -Verdampfungseinrichtung) ein weiterer Wärmetauscher angeordnet, welcher bevorzugt zum Erwärmen des NH_3 auf die gewünschte Temperatur am Eintritt in die NH_3 -Zersetzungseinrichtung oder eine noch darunter liegende Zwischentemperatur dient.

[0188] Bevorzugt liegt die Temperatur des Produktgases beim Austritt aus dem Produktgas-Wärmetauscher im Bereich von etwa $150 \pm 100^\circ\text{C}$, bevorzugter $150 \pm 50^\circ\text{C}$.

[0189] Da nach Durchströmen des Produktgases durch den Produktgas-Wärmetauscher (H_2O -Verdampfungseinrichtung) und den weiteren Wärmetauscher die Temperatur des Prozessgasstroms bereits vergleichsweise niedrig ist, ist es bevorzugt, einen Vorwärmer für Wasser, welches in Wasserdampferzeugung verwendet wird, in Strömungsrichtung des Produktgases stromabwärts des Produktgas-Wärmetauschers (H_2O -Verdampfungseinrichtung) und bevorzugt auch in Strömungsrichtung des Produktgases stromabwärts des weiteren Wärmetauschers angeordnet (vgl. Abbildungen 8 und 9: Produktgas-Wärmetauscher 26; weiterer Wärmetauscher 20; Vorwärmer 28).

[0190] Bevorzugt liegt die Temperatur des Produktgases beim Austritt aus dem Vorwärmer im Bereich von etwa $90 \pm 50^\circ\text{C}$, bevorzugter etwa $90 \pm 25^\circ\text{C}$.

[0191] Bevorzugt ist in Strömungsrichtung des Produktgases, bevorzugt in Strömungsrichtung des Produktgases stromabwärts des Vorwärmers für Wasser, ein zusätzlicher Wärmetauscher angeordnet, welcher bevorzugt zum Erwärmen von Wasser dient und das Produktgas auf die gewünschte Temperatur für eine sich bevorzugt anschließende Aufreinigung von H_2 bringt (vgl. Abbildung 8 und 9, Prozesskühler 29). Die dabei vom Wasser aufgenommene Wärme wird erfindungsgemäß bevorzugt zum Vorheizen von flüssigem NH_3 eingesetzt.

[0192] Bevorzugt liegt die Temperatur des Produktgases beim Austritt aus dem zusätzlichen Wärme- LU103144
tauscher im Bereich von etwa $35\pm 15^\circ\text{C}$, bevorzugter etwa $35\pm 10^\circ\text{C}$.

Produktgas - Restmengen an nicht zersetztem NH_3

[0193] Die erfindungsgemäß bevorzugte Rückgewinnung von NH_3 dient bevorzugt dazu, nicht zersetztes NH_3 aus dem Produktgas auszuschleiden und zur weiteren Nutzung als Verbrennungsgas oder wiedergewonnenes Edukt zur Verfügung zu stellen.

[0194] NH_3 kann technisch auf verschiedenen Wegen abgeschieden werden, z.B. Membrantrennung, Adsorption und Kondensation, wobei diese Verfahren jedoch hohe Drücke erfordern und daher energieaufwändig sind.

[0195] In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung kann die Absorption von NH_3 in Wasser bei prozesstechnischen Drücken durchgeführt werden. Um das Gemisch von NH_3 und Wasser durch Rektifikation zu trennen, wird jedoch Wasserdampf als Energieträger benötigt. Da erfindungsgemäß das Verbrennungsgas ebenfalls NH_3 umfasst, bevorzugt im Gemisch mit H_2 , muss zur Erzeugung des für die Rektifikation benötigten Wasserdampfs zusätzliches NH_3 bzw. H_2 verbrannt werden, was zu einer Reduzierung der Gesamtausbeute an H_2 führt.

[0196] Sofern Wasserdampf nicht nur für das Erwärmen und Verdampfen von NH_3 , sondern auch für zusätzliche Zwecke benötigt wird, d.h. sofern ein weiterer Verbraucher von Wasserdampf vorhanden ist, beispielsweise ein Verdampfer einer NH_3 -Wäsche, kann es vorteilhaft sein, die Kombination aus Produktgas-Wärmetauscher und Rauchgas-Wärmetauscher um einen dritten Wärmetauscher zu erweitern, in dem Wasser zusätzliche Wärme aus dem Produktgas oder dem Rauchgas aufnimmt.

[0197] In anderen bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung wird auf eine separate Rückgewinnung von NH_3 verzichtet. Dazu werden die Reaktionsparameter so gewählt, dass ein möglichst großer Umsatz erzielt und damit die Menge des nicht zersetzten NH_3 im Produktgas möglichst gering gehalten wird. Allein durch eine hohe Reaktionstemperatur ist dies allerdings bei wirtschaftlicher Prozessführung kaum möglich, da die Gleichgewichtstemperatur dann bei 900°C oder sogar darüber liegen müsste. Wird auf eine separate Rückgewinnung von NH_3 verzichtet, so können bei Optimierung der Prozessparameter innerhalb wirtschaftlich vertretbarer Grenzen und entsprechend gutem Umsatz geringe Restmengen an nicht zersetztem NH_3 durch andere Maßnahmen abgetrennt werden. So erfolgt erfindungsgemäß bevorzugt die Aufreinigung von H_2 aus dem Produktgas durch Druckwechseladsorption (PSA). Geringe Restmengen an nicht zersetztem NH_3 können erfindungsgemäß bevorzugt bei der Druckwechseladsorption mit abgeschieden werden, wodurch die Rückgewinnung von NH_3 und die Aufreinigung von H_2 zu einem gemeinsamen Schritt kombiniert werden.

Produktgas - Aufreinigung von H_2 und Abtrennung Restgasgemisch

[0198] Die Art der Aufreinigung von H_2 im Produktgas ist abhängig von der späteren technischen Nutzung des H_2 , welche die Anforderungen an die Qualität bestimmt. Technischer H_2 kann relativ unrein bleiben und beispielsweise eine Reinheit von etwa 99,7% haben. Sollte H_2 hingegen für die Verwendung in Brennstoffzellen vorgesehen sein, wäre eine deutliche höhere Reinheit im Bereich von beispielsweise etwa 99,96% notwendig. LU103144

[0199] In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung wird H_2 beispielsweise analog zur Luftzerlegung durch partielle Kondensation aufgereinigt. Dies erfordert jedoch den Einsatz eines Verdichters, um die hohen erforderlichen Eintrittsdrücke von beispielsweise etwa 230 bar zu erzeugen. Weiterhin ist dazu eine vorgeschaltete adsorptive Trocknung notwendig, um Spuren an NH_3 und H_2O zu entfernen. Weiterhin benötigt man die Trenneinheit selbst, weshalb dieses Konzept kostenintensiv in Investition und Betrieb ist.

[0200] In anderen bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung wird H_2 durch Membranen aufgereinigt. Allerdings sind H_2 und N_2 mit nur moderaten Selektivitäten und Ausbeuten voneinander zu trennen. Auch für eine Trennung über Membranen muss ein hoher Eintrittsdruck geschaffen werden, was den Einsatz eines Verdichters fordert.

[0201] Erfindungsgemäß besonders bevorzugt erfolgt wird H_2 durch Druckwechseladsorption (PSA) aufgereinigt. Eine adsorptive Trennung in einer Druckwechseladsorptionseinrichtung ist erfindungsgemäß bevorzugt, u.a. weil sie bei moderaten Drücken abläuft und zusätzlich auch hohe Reinheit an H_2 erreicht, bei Bedarf $\geq 99,9\%$, mit einer Ausbeute an H_2 von z.B. ca. 85%. Wie bereits erwähnt, kann die Druckwechseladsorption außerdem im gleichen Arbeitsschritt auch Restmengen an NH_3 und H_2O mit abscheiden.

[0202] Dazu wird das Produktgas vor Eintritt in die Druckwechseladsorptionseinrichtung bevorzugt mit einem Prozesskühler auf die gewünschte Temperatur abgekühlt. Die entsprechende Menge an Wärme wird bevorzugt in dem Prozesskühler von Wasser aufgenommen (vgl. Abbildungen 8 und 9, Prozesskühler 29). Das so erwärmte Kühlwasser wird erfindungsgemäß bevorzugt zum Vorwärmen von NH_3 in einer Vorwärmeinrichtung eingesetzt, in der NH_3 Wärme aus dem Wasser aufnimmt (vgl. Abbildung 7, Vorwärmeinrichtung 70).

[0203] Anschließend wird das abgekühlte Produktgas bevorzugt einer Druckwechseladsorptionseinrichtung zugeführt, wo eine Auftrennung des Gasgemisches unter Druck durch Adsorption erfolgt.

H_2 - nach der Aufreinigung bis zur Lagerung

[0204] Der dabei abgetrennte H_2 verlässt bevorzugt die Druckwechseladsorptionseinrichtung und wird bevorzugt mit einem H_2 -Verdichter auf einen erhöhten Druck gebracht. Bevorzugt durchströmt der verdichtete H_2 anschließend einen Wärmetauscher, in welchem Kühlwasser Wärme aus dem verdichteten H_2 aufnimmt (vgl. Abbildungen 8 und 9, Verdichter 33 und Wärmetauscher 34).

[0205] In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung wird der abgetrennte H_2 anschließend mit LU103144 einem zweiten H_2 -Verdichter auf einen weiter erhöhten Druck gebracht. Bevorzugt durchströmt der weiter verdichtete H_2 anschließend einen zweiten Wärmetauscher, in welchem ebenfalls Kühlwasser Wärme aus dem verdichteten H_2 aufnimmt (vgl. Abbildungen 8 und 9, Verdichter 35 und Wärmetauscher 36).

[0206] Das so erwärmte Kühlwasser wird erfindungsgemäß bevorzugt zum Vorwärmen von NH_3 in einer Vorwärmeinrichtung eingesetzt, in der NH_3 Wärme aus dem Wasser aufnimmt (vgl. Abbildung 7, Vorwärmeinrichtung 70).

[0207] Anschließend wird der verdichtete H_2 aus der Anlage bei einem Druck von beispielsweise etwa 70 bar abgeleitet und beispielsweise in einem geeigneten Druckgefäß gelagert oder direkt einer weiteren Verwendung zugeführt.

Restgasgemisch

[0208] Das nach der Aufreinigung/Abtrennung von H_2 , bevorzugt in der Druckwechseladsorptionseinrichtung, verbleibende Restgasgemisch enthält typischerweise N_2 , H_2O , restliches NH_3 sowie H_2 .

[0209] Bevorzugt wird das Restgasgemisch der Verbrennungseinrichtung zugeführt, so dass es für die Erzeugung von Verbrennungswärme genutzt werden kann.

Rauchgas

[0210] Das Rauchgas verlässt die Verbrennungseinrichtung bei hoher Temperatur und tritt bevorzugt in einen Rauchgaskanal ein. Um die in dem Rauchgas enthaltene Wärme zu nutzen, ist in Strömungsrichtung des Rauchgases stromabwärts der Verbrennungseinrichtung bevorzugt mindestens ein Wärmetauscher angeordnet, der vom Rauchgas durchströmt wird, ehe das Rauchgas an die Umgebung abgegeben wird, z.B. über einen Kamin. Bevorzugt werden mindestens zwei Wärmetauscher, bevorzugter wenigstens drei Wärmetauscher, noch bevorzugter wenigstens vier Wärmetauscher vom Rauchgas durchströmt, ehe das Rauchgas an die Umgebung abgegeben wird.

[0211] In bevorzugten Ausführungsformen liegt die Temperatur des Rauchgases beim Austritt aus der Verbrennungseinrichtung im Bereich von etwa $850 \pm 100^\circ C$, bevorzugter etwa $850 \pm 50^\circ C$.

[0212] In anderen bevorzugten Ausführungsformen liegt die Temperatur des Rauchgases beim Austritt aus der Verbrennungseinrichtung im Bereich von etwa $880 \pm 100^\circ C$, bevorzugter etwa $880 \pm 50^\circ C$.

[0213] Bevorzugt ist im Rauchgaskanal in Strömungsrichtung des Rauchgases zunächst in Strömungsrichtung des Rauchgases stromabwärts der Verbrennungseinrichtung ein erster Wärmetauscher angeordnet, welcher bevorzugt zum Erwärmen des NH_3 auf die gewünschte Temperatur am Eintritt in die NH_3 -Zersetzungseinrichtung dient.

[0214] Bevorzugt liegt die Temperatur des Rauchgases beim Austritt aus dem ersten Wärmetauscher im Bereich von etwa $700\pm 100^{\circ}\text{C}$, bevorzugter etwa $700\pm 50^{\circ}\text{C}$. LU103144

[0215] Bevorzugt ist in Strömungsrichtung des Rauchgases stromabwärts des ersten Wärmetauschers ein zweiter Wärmetauscher angeordnet, welcher bevorzugt zum Erwärmen der Verbrennungsluft dient.

[0216] Bevorzugt liegt die Temperatur des Rauchgases beim Austritt aus dem zweiten Wärmetauscher im Bereich von etwa $300\pm 100^{\circ}\text{C}$, bevorzugter etwa $300\pm 50^{\circ}\text{C}$.

[0217] Da nach Durchströmen des Rauchgases durch ersten Wärmetauscher und den zweiten Wärmetauscher die Temperatur des Rauchgasstroms bereits vergleichsweise niedrig ist, ist es vorteilhaft, einen Rauchgas-Wärmetauscher für Wasser, welches zur Wasserdampferzeugung verwendet wird, in Strömungsrichtung des Rauchgases stromabwärts des ersten Wärmetauschers und bevorzugt auch in Strömungsrichtung des Rauchgases stromabwärts des zweiten Wärmetauschers angeordnet (vgl. Abbildungen 8 und 9: erster Wärmetauscher: Wärmetauscher 22; zweiter Wärmetauscher: Wärmetauscher 45; Rauchgas-Wärmetauscher 52).

[0218] Der Rauchgas-Wärmetauscher steuert bevorzugt zumindest einen Teil der Wärme für die Erzeugung von Wasserdampf bei.

[0219] Bevorzugt liegt die Temperatur des Rauchgases beim Austritt aus dem Rauchgas-Wärmetauscher im Bereich von etwa $250\pm 100^{\circ}\text{C}$, bevorzugter etwa $250\pm 50^{\circ}\text{C}$.

[0220] Bevorzugt ist in Strömungsrichtung des Rauchgases, bevorzugt in Strömungsrichtung des Rauchgases stromabwärts des Rauchgas-Wärmetauschers, ein zusätzlicher Wärmetauscher angeordnet, welcher bevorzugt zum Erwärmen von Verbrennungsluft dient (vgl. Abbildungen 8 und 9, Wärmetauscher 43).

[0221] Bevorzugt liegt die Temperatur des Rauchgases beim Austritt aus dem zusätzlichen Wärmetauscher im Bereich von etwa $150\pm 100^{\circ}\text{C}$, bevorzugter etwa $150\pm 50^{\circ}\text{C}$.

[0222] In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung, wenn die katalytische Zersetzung des NH_3 zweistufig in einer ersten NH_3 -Zersetzungseinrichtung und einer zweiten NH_3 -Zersetzungseinrichtung erfolgt, ist bevorzugt in Strömungsrichtung des Rauchgases stromabwärts des ersten Wärmetauschers und bevorzugt in Strömungsrichtung des Rauchgases stromaufwärts des zweiten Wärmetauschers ein weiterer Wärmetauscher angeordnet, welcher bevorzugt zum Erwärmen des Zwischenproduktgases nach dem Verlassen der ersten NH_3 -Zersetzungseinrichtung (Vorreaktor) und vor Eintritt in die zweite NH_3 -Zersetzungseinrichtung (zusammen mit Verbrennungseinrichtung analog Primärreformer) dient (vgl. Abbildung 9, weiterer Wärmetauscher 67).

[0223] Bevorzugt liegt die Temperatur des Rauchgases beim Austritt aus dem weiteren Wärmetauscher im Bereich von etwa $450\pm 100^{\circ}\text{C}$, bevorzugter etwa $450\pm 50^{\circ}\text{C}$.

Wasser bzw. Wasserdampf

LU103144

[0224] Das die Verbrennungseinrichtung verlassende Rauchgas stellt nach der katalytischen Zersetzung des NH_3 und der Verdampfung des NH_3 die größte Energiesenke des Prozesses dar. Die Energierückgewinnung aus dem Rauchgas ist dadurch eingeschränkt, dass Temperaturdifferenzen von weniger als relativ ca. 45 K zwischen dem Rauchgas und den übrigen prozessseitigen Strömen (Edukt für die katalytische Zersetzung, Verbrennungsgas, Verbrennungsluft, Wasser für die Erzeugung von Wasserdampf) unwirtschaftlich große Wärmetauscher erfordern würden. Daher bleibt auch noch nach allen wirtschaftlich sinnvollen Schritten der prozessseitigen Wärmeintegration eine gewisse Temperaturdifferenz bestehen zwischen dem Rauchgas und dem Taupunkt des im Rauchgas enthaltenen Wassers.

[0225] Diese verbleibende Temperaturdifferenz wird erfindungsgemäß bevorzugt dazu genutzt, um erwärmtes Kühlwasser zu erzeugen, mit dem dann NH_3 vorgewärmt wird.

[0226] Für die Vorwärmung und anschließende Verdampfung von NH_3 sind erfindungsgemäß insbesondere die folgenden fünf Konfigurationen bevorzugt:

1. mit Wärme aus Wasserdampf und Wasserdampfkondensat, bevorzugt im Gegenstrom;
2. zusätzlich mit Wärme aus *Blowdown* und aus nicht verdampftem überschüssigem Kesselspeisewasser;
3. zusätzlich mit Wärme aus Kühlwasser, jedoch ohne Nutzung von Wärme aus dem Rauchgas und ohne Nutzung von Wärme aus der H_2 -Verdichtung; dabei ist die Vorwärmung begrenzt durch die vorhandene Wärme, die aus dem Prozessstrom ausgeschleust und zur Erwärmung von Kühlwasser genutzt wird;
4. zusätzlich mit Wärme aus der H_2 -Verdichtung und aus dem Wasserdampfkondensat aus der NH_3 -Verdampfung; und zwar zur Erzeugung von flüssigem erwärmtem Kühlwasser höherer Temperatur oder von flüssigem erwärmtem Kühlwasser niedrigerer Temperatur; dabei steht mehr Wärme im erwärmten Kühlwasser zur Verfügung, als im Prozess genutzt werden kann, so dass die Vorwärmung des NH_3 durch die minimale Temperaturdifferenz zwischen Kühlwasser und NH_3 begrenzt ist; und/oder
5. zusätzlich mit Wärme aus dem Rauchgas, jedoch ohne Nutzung von Wärme aus der H_2 -Verdichtung; und zwar zur Erzeugung von flüssigem erwärmtem Kühlwasser höherer Temperatur oder von flüssigem erwärmtem Kühlwasser niedrigerer Temperatur; dabei steht ebenfalls mehr Wärme im erwärmten Kühlwasser zur Verfügung, als im Prozess genutzt werden kann, so dass die Vorwärmung des NH_3 durch die minimale Temperaturdifferenz zwischen Kühlwasser und NH_3 begrenzt ist.

[0227] Als Wasser für die Erzeugung von Wasserdampf wird bevorzugt demineralisiertes Wasser in die Anlage eingespeist.

[0228] Bevorzugt wird das Wasser über einen Vorwärmer vorgewärmt, welcher bevorzugt von Produktgas durchströmt wird und in dem das Wasser Wärme aus dem Produktgas aufnimmt (vgl. Abbildungen 8 und 9, Vorwärmer 28). In Strömungsrichtung des Produktgases ist der Vorwärmer bevorzugt stromabwärts des Produktgas-Wärmetauschers angeordnet. LU103144

[0229] Bevorzugt weist das Wasser nach dem Verlassen des Vorwärmers eine Temperatur von mindestens 100°C auf, bevorzugter mindestens 110°C, noch bevorzugter mindestens 115°C.

[0230] Bevorzugt sinkt die Temperatur des Wassers nachfolgend nicht mehr unter diese Temperatur von mindestens 100°C, bevorzugter mindestens 110°C, noch bevorzugter mindestens 120°C, ehe das Wasser in der erfindungsgemäßen NH₃-Verdampfungseinrichtung Wärme an NH₃ zu dessen Verdampfung abgibt.

[0231] Bevorzugt werden Luft und andere im Wasser gelöste Gase in einem Entgaser entfernt.

[0232] Bevorzugt wird das Wasser anschließend durch den Rauchgas-Wärmetauscher geleitet und erhitzt. Der Rauchgas-Wärmetauscher kühlt die Rauchgase aus der Verbrennungseinrichtung im Rauchgaskanal ab, wobei im Rauchgas enthaltene Wärme zum Erwärmen des Wasserdampfs genutzt wird.

[0233] Bevorzugt weist das Wasser nach dem Verlassen des Rauchgas-Wärmetauschers eine Temperatur von mindestens 180°C auf, bevorzugter mindestens 200°C, noch bevorzugter mindestens 220°C.

[0234] Bevorzugt sinkt die Temperatur des Wassers nachfolgend nicht mehr unter diese Temperatur von mindestens 180°C, bevorzugter mindestens 200°C, noch bevorzugter mindestens 220°C, ehe das Wasser in der erfindungsgemäßen NH₃-Verdampfungseinrichtung Wärme an NH₃ zu dessen Verdampfung abgibt.

[0235] Ein Fachmann erkennt, dass das Wasser je nach Temperatur und herrschenden Druckverhältnissen flüssig, gasförmig (d.h. als Wasserdampf) oder als Zweiphasensystem vorliegen kann.

[0236] Der Wasserdampf wird anschließend bevorzugt in eine Wasserdampftrommel geleitet (vgl. Abbildungen 1-9, Wasserdampftrommel 60).

[0237] Aus der Wasserdampftrommel wird das Wasser bevorzugt durch den Produktgas-Wärmetauscher geleitet und dadurch weitere Wärme aufnehmen, um anschließend bevorzugt zur Wasserdampftrommel zurückgeführt zu werden. Der Produktgas-Wärmetauscher ist in Strömungsrichtung des Produktgases stromabwärts der NH₃-Zersetzungseinrichtung angeordnet und dient zur Abkühlung des Produktgases nach dem Verlassen der NH₃-Zersetzungseinrichtung, wobei im Produktgas enthaltene Wärme ebenfalls zum Erwärmen des Wasserdampfs genutzt wird.

[0238] Der heiße Wasserdampf verlässt bevorzugt die Wasserdampftrommel und wird bevorzugt in die NH₃-Verdampfungseinrichtung eingeleitet. Durch die Kondensation des Wasserdampfes wird Wärme gewonnen, um das vorgeheizte NH₃ zu verdampfen. Nach dem Durchströmen der NH₃-Verdampfungs-

einrichtung wird das Wasserdampfkondensat bevorzugt dem Vorwärmer zugeführt, der dazu dient, das NH_3 vorzuwärmen, so dass die im Wasserdampf enthaltene Wärme in zwei Stufen für die Erwärmung des NH_3 genutzt wird. Nach dem Durchströmen des Vorwärmers kann das Wasserdampfkondensat aus der Anlage abgeleitet werden.

[0239] Bei der Erzeugung von Wasserdampf fällt bei Siedetemperatur ein flüssiger Strom an, der sogenannte "*Blowdown*". Der "*Blowdown*" wird bevorzugt dem kondensierten Wasserdampf nach dem Verlassen der NH_3 -Verdampfungseinrichtung und vor Eintritt in den Vorwärmer zugesetzt (Abbildung 5).

[0240] Da der Prozess Wärme anbietet, ist es bevorzugt, diese Wärme zurückzugewinnen, indem mehr als die benötigte Menge an Kesselspeisewasser erzeugt wird, und diese Menge vor dem Eintritt in die H_2O -Verdampfungseinrichtung abgetrennt und dem "*Blowdown*" zugemischt wird. Dazu wird bevorzugt der den Rauchgas-Wärmetauscher verlassende Wasserdampf in zwei Teilströme aufgeteilt. Ein erster Teilstrom wird bevorzugt in die Wasserdampffrommel eingeleitet. Ein zweiter Teilstrom umgeht bevorzugt die Wasserdampffrommel über einen Bypass und wird dem "*Blowdown*" zugemischt (Abbildung 6).

[0241] Neben dem vorstehend beschriebenen Strom an Wasser bzw. Wasserdampf spielen erfindungsgemäß bevorzugt weitere Wasserströme eine Rolle.

[0242] Ein solcher erfindungsgemäß bevorzugter Wasserstrom umfasst Kühlwasser, welches bevorzugt aus einem Prozesskühler in Strömungsrichtung des Produktgases stromaufwärts einer Druckwechseladsorptionseinrichtung entnommen wird, wo es zuvor Wärme aus dem Produktgas aufgenommen hat (erwärmtes Kühlwasser), oder aus einem Wärmetauscher eines eventuellen H_2 -Verdichters, wo es zuvor Wärme aus verdichtetem H_2 aufgenommen hat (erwärmtes Kühlwasser).

[0243] Ein weiterer solcher erfindungsgemäß bevorzugter Wasserstrom umfasst Wasser, welches bevorzugt im Kreis zirkuliert wird und welches zuvor Wärme aus dem Rauchgas aufgenommen hat, wozu bevorzugt ein zusätzlicher Wärmetauscher mit einem weiteren Wärmetauscher in Wirkverbindung steht, wobei diese bevorzugt über eine Ringleitung miteinander verbunden sind, durch die das Wasser zirkuliert wird, bevorzugt mit einer Pumpe.

Beschreibung der Abbildungen

[0244] Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf die Abbildungen näher erläutert. Abbildungen 1 bis 16 zeigen jeweils anhand von Fließschemata bevorzugte Ausführungsformen erfindungsgemäßer Anlagen, auf denen bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens durchgeführt werden können. Dabei zeigen Abbildungen 4, 7, 10 und 12-16 jeweils nur einen Teil erfindungsgemäßer Ausführungsformen, welche als bevorzugte Weiterbildungen aller übrigen Abbildungen erfindungsgemäßen Ausführungsformen bevorzugt sind.

[0245] Nachfolgend wird unter Bezugnahme auf Abbildung 1 ein erstes beispielhaftes Fließschema LU103144 einer erfindungsgemäßen Anlage erläutert. Flüssiges NH_3 wird aus Tank 10 in NH_3 -Verdampfungseinrichtung 14 geleitet und darin verdampft. Die dazu erforderliche Wärme wird durch Kondensation von Wasserdampf gewonnen (siehe unten). Von der NH_3 -Verdampfungseinrichtung 14 strömt das verdampfte NH_3 in NH_3 -Zersetzungseinrichtung 24, wo die endotherme Zersetzung von NH_3 zu N_2 und H_2 katalysiert wird. Die für die Aufrechterhaltung der Reaktion erforderliche Wärme wird durch Verbrennen von Verbrennungsgas (z.B. $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{Luft}$ oder CH_4/Luft) als Verbrennungswärme erzeugt und als Wärmestrom von der Verbrennungseinrichtung 18 in die NH_3 -Zersetzungseinrichtung 24 eingebracht. Das bei der Verbrennung erhaltene Rauchgas durchströmt Rauchgas-Wärmetauscher 52, wobei im Rauchgas enthaltene Wärme an Wasser abgegeben, wodurch Wasserdampf erhalten wird. Der Wasserdampf wird nach dem Passieren des Rauchgas-Wärmetauschers 52 in Wasserdampftrommel 60 und anschließend über Leitung 63 in NH_3 -Verdampfungseinrichtung 14 eingeleitet. Durch die bei der Kondensation des Wasserdampfes in NH_3 -Verdampfungseinrichtung 14 freigesetzte Wärme wird das NH_3 verdampft (siehe oben).

[0246] Abbildung 2 illustriert eine erfindungsgemäße Variante der Ausführungsform gemäß Abbildung 1, wobei der wesentliche Unterschied darin besteht, dass nicht die Wärme im Rauchgas, sondern die Wärme im Produktgas zum Erwärmen von Wasser und zum Erwärmen von Wasserdampf genutzt wird. Das bei der katalytischen Zersetzung erhaltene Produktgas durchströmt Produktgas-Wärmetauscher 26, wobei im Produktgas enthaltene Wärme an Wasser abgegeben, wodurch Wasserdampf erhalten wird. Der Wasserdampf wird nach dem Passieren des Produktgas-Wärmetauschers 26 in Wasserdampftrommel 60 und anschließend über Leitung 63 in NH_3 -Verdampfungseinrichtung 14 eingeleitet.

[0247] Abbildung 3 illustriert eine erfindungsgemäße Variante, bei welcher sowohl Rauchgas-Wärmetauscher 52 als auch Produktgas-Wärmetauscher 26 zum Erwärmen von Wasser bzw. Wasserdampf genutzt werden. Aus dem Rauchgas-Wärmetauscher 52 und aus dem Produktgas-Wärmetauscher 26 wird Wasserdampf in Wasserdampftrommel 60 geleitet. Von dort aus wird dann der Wasserdampf über Leitung 63 in NH_3 -Verdampfungseinrichtung 14 eingeleitet.

[0248] Abbildung 4 illustriert als Ausschnitt eine erfindungsgemäße Variante, bei welcher flüssiges NH_3 aus Tank 10 zunächst in Vorwärmer 13 geleitet und darin durch Aufnahme von Wärme aus erwärmtem Wasser vorgewärmt wird, ehe das vorgewärmte NH_3 der NH_3 -Verdampfungseinrichtung 14 zugeführt wird. Das dabei eingesetzte erwärmte Wasser wird als Wasserdampfkondensat über Leitung 64 von der NH_3 -Verdampfungseinrichtung 14 dem Vorwärmer 13 zugeführt. Auf diese Weise wird die im Wasserdampf enthaltene Wärme in zwei Stufen für die Erwärmung und anschließende Verdampfung von NH_3 genutzt. Nach dem Durchströmen des Vorwärmers 13 kann das Wasserdampfkondensat z.B. aus der Anlage abgeleitet werden.

[0249] Abbildung 5 illustriert eine erfindungsgemäße Variante, welche berücksichtigt, dass bei der Erzeugung von Wasserdampf bei Siedetemperatur auch ein flüssiger Strom als "Blowdown" anfällt. Ge-

maß dieser bevorzugten Ausführungsform wird der "Blowdown" dem kondensierten Wasserdampf nach dem Verlassen der NH_3 -Verdampfungseinrichtung 14 und vor Eintritt in den Vorwärmer 13 zugesetzt. Im gezeigten Beispiel wird dazu der "Blowdown" über "Blowdown"-Leitung 68 von Wasserdampftrommel 60 in Leitung 64 eingespeist. LU103144

[0250] Abbildung 6 illustriert eine erfindungsgemäße Variante, bei welcher die bei der Bildung des "Blowdown" freigesetzte Wärme zurückgewonnen wird. Im Rauchgas-Wärmetauscher 52 wird mehr Wasser erwärmt bzw. mehr Wasserdampf erzeugt als für die Wasserdampftrommel 60 benötigt wird. Der den Rauchgas-Wärmetauscher 52 verlassende Wasserdampf wird anschließend in zwei Teilströme aufgeteilt. Ein erster Teilstrom wird in Wasserdampftrommel 60 eingeleitet. Ein zweiter Teilstrom umgeht Wasserdampftrommel 60 über Bypass 69 und wird in "Blowdown"-Leitung 68 eingespeist.

[0251] Abbildung 7 illustriert als Ausschnitt eine erfindungsgemäße Variante, bei welcher die Ausbeute an H_2 gesteigert wird, indem die erzeugte Menge an Wasserdampf verringert und stattdessen im Prozess verbliebende Restwärme rückintegriert wird. Dadurch wird letztlich weniger Brennstoff benötigt, welcher bevorzugt H_2 enthält. Gemäß der in Abbildung 7 illustrierten Variante wird die energetische Lücke bei der Vorwärmung und Verdampfung von NH_3 durch eine kühlwassergespeiste Vorwärmeinrichtung 70 geschlossen. Wasser zur Kühlung kann an verschiedenen Stellen der Anlage benötigt werden, beispielsweise in Prozesskühler 29 in Strömungsrichtung des Produktgases stromaufwärts einer Druckwechseladsorptionseinrichtung 31 oder in Wärmetauschern 34 oder 36 eventueller H_2 -Verdichter 33 oder 35. Das Wasser nimmt Prozesswärme auf und wird dadurch erwärmt. Die aufgenommene Wärme kann zum Vorwärmen von flüssigem NH_3 genutzt werden.

[0252] Abbildung 8 illustriert ein weitere erfindungsgemäße Variante, welche komplexer ist und bei welcher mehrere weitere Anlagen integriert sind. Flüssiges NH_3 , welches bei tiefer Temperatur und erhöhtem Druck vorliegt, wird aus Tank 10 über Leitung 11 mittels Pumpe 12 durch Vorwärmer 13 geleitet und erwärmt, in NH_3 -Verdampfungseinrichtung 14 verdampft und strömt anschließend über Leitung 15 zu Abzweigung 16, wo eine Aufteilung des NH_3 -Stroms in zwei Teilströme erfolgt. Von Abzweigung 16 ausgehend wird ein erster Teilstrom des NH_3 über Leitung 17 Verbrennungseinrichtung 18 zugeführt. Ein zweiter Teilstrom des NH_3 wird ausgehend von Abzweigung 16 über Leitung 19 durch Wärmetauscher 20 geleitet und strömt danach über Leitung 21 durch Wärmetauscher 22, wo das NH_3 weiter erwärmt wird und dann über Leitung 23 in NH_3 -Zersetzungseinrichtung 24 strömt, wo sich der NH_3 -Zersetzungskatalysator befindet, so dass dort die katalytische Zersetzung von NH_3 stattfindet. Die NH_3 -Zersetzungseinrichtung 24 wird bevorzugt von oben nach unten durchströmt. Die für die Aufrechterhaltung der Reaktion erforderliche Wärme wird erzeugt, indem die NH_3 -Zersetzungseinrichtung 24 durch Verbrennung von NH_3 in der Verbrennungseinrichtung 18 aufgeheizt wird.

[0253] Nach der Zersetzung von NH_3 durchströmt das gebildete Produktgas (umfassend N_2 , H_2 , H_2O und ggf. restliches NH_3) Produktgas-Wärmetauscher 26, danach Wärmetauscher 20 im Kreuzstrom, anschließend Leitung 27 und zur weiteren Abkühlung einen weiteren Wärmetauscher und Vorwärmer 28,

welcher beispielsweise mit Wasser betrieben wird. Schließlich wird das Produktgas mittels eines Prozesskühlers 29 weiter abgekühlt und anschließend über Leitung 30 einer Druckwechseladsorptionseinrichtung 31 zugeführt, wo eine Auftrennung des Gasgemisches unter Druck durch Adsorption erfolgt. Der dabei abgetrennte H_2 verlässt die Druckwechseladsorptionseinrichtung 31 über Leitung 32, wird über einen ersten H_2 -Verdichter 33 auf einen erhöhten Druck gebracht, durchströmt einen Wärmetauscher 34, einen zweiten H_2 -Verdichter 35 zur weiteren Druckerhöhung, einen zweiten Wärmetauscher 36 und wird aus der Anlage bei einem Druck von beispielsweise etwa 70 bar über die Leitung 37 abgeleitet.

[0254] Das in der Druckwechseladsorptionseinrichtung 31 nach Abtrennung des H_2 verbleibende Restgasgemisch enthält N_2 , H_2O , restliches NH_3 sowie H_2 und wird über Rückführleitung 38 zurückgeführt und über abzweigende Leitung 39 der Verbrennungseinrichtung 18 zugeführt, so dass in dem Restgasgemisch enthaltene Energie für die Erzeugung von Verbrennungswärme genutzt werden kann.

[0255] Verbrennungsluft für den Verbrennungsprozess in der Verbrennungseinrichtung 18 wird über Filter 40 gereinigt, mittels Verdichters 41 verdichtet, über Leitung 42 durch Wärmetauscher 43 geleitet und erwärmt, strömt dann über Leitung 44 und durch Wärmetauscher 45, wird dort weiter erhitzt und strömt dann über Leitung 46 und die beiden abzweigenden Zweigleitungen 47 und 48 in Verbrennungseinrichtung 18, wo die Verbrennungsluft dem über Leitung 17 zugeführten Teilstrom des NH_3 zugeführt wird, um dieses zu verbrennen und so Verbrennungswärme zu erzeugen.

[0256] Das heiße Rauchgas aus der Verbrennung in Verbrennungseinrichtung 18 wird zunächst über Wärmetauscher 22 abgekühlt, wodurch Wärme für die Aufheizung des der NH_3 -Zersetzungseinrichtung 24 zugeführten NH_3 gewonnen wird. Das Rauchgas wird dann weiter durch Rauchgaskanal 49 über Wärmetauscher 45 geleitet, mittels dessen die Verbrennungsluft vorgeheizt wird und durchströmt dann Rauchgasentstickungseinheit 50, mittels derer das Rauchgas von Stickoxiden (NO_x) gereinigt wird. Anschließend durchströmt das Rauchgas über Leitung 51 Rauchgas-Wärmetauscher 52, wodurch Wärme zur Erhitzung von Wasser gewonnen wird, und durchströmt danach Wärmetauscher 43, welcher ebenfalls zur Aufwärmung der Verbrennungsluft dient. Das Rauchgas wird dann im Endbereich des Rauchgaskanals 49 mittels des Rauchgasverdichters 53 verdichtet und verlässt die Anlage über Kamin 54.

[0257] Wasser für die Erzeugung von Wasserdampf wird über Leitung 55 eingespeist, über Vorwärmer 28 geleitet und dann mit erhöhter Temperatur in Entgaser 56 geleitet, in dem Luft und andere im Wasser gelöste Gase entfernt werden. Mittels Pumpe 57 wird das Wasser über Leitung 58 durch Rauchgas-Wärmetauscher 52 geleitet und erhitzt. Der Rauchgas-Wärmetauscher 52 dient dazu, die Rauchgase aus der Verbrennungseinrichtung 18 im Rauchgaskanal 49 abzukühlen, wobei die im Rauchgas enthaltene Wärmeenergie zum Erwärmen des Wasserdampfs genutzt wird, welcher dann nach dem Passieren des Rauchgas-Wärmetauschers 52 über Leitung 59 in Wasserdampffrommel 60 geleitet wird. Aus Wasserdampffrommel 60 kann über Leitung 61 Wasser durch den Produktgas-Wärmetauscher 26 geleitet werden und dadurch weitere Wärmeenergie aufnehmen, um dann über Leitung 62 zur Wasserdampffrommel

zurückgeführt zu werden. Der Produktgas-Wärmetauscher 26 ist in Austrittsleitung 25 in Strömungs- LU103144 richtung des Produktgases stromabwärts der NH_3 -Zersetzungseinrichtung 24 angeordnet und dient zur Abkühlung des Produktgases nach dem Verlassen der NH_3 -Zersetzungseinrichtung 24. Die dabei gewonnene Wärme kann somit zur Erzeugung von weiterem Wasserdampf genutzt werden.

[0258] Der in Wasserdampftrommel 60 erzeugte heiße Wasserdampf wird über Leitung 63 in den im oberen Bereich der NH_3 -Verdampfungseinrichtung 14 eingeleitet. Durch die Kondensation des Wasserdampfes wird die Wärme gewonnen, um das vorgeheizte NH_3 zu verdampfen. Nach dem Durchströmen der NH_3 -Verdampfungseinrichtung 14 wird das Wasserdampfkondensat über Leitung 64 dem Vorwärmer 13 zugeführt, der dazu dient, das NH_3 vorzuwärmen, so dass die im Wasserdampf enthaltene Wärme in zwei Stufen für die Erwärmung des NH_3 genutzt wird. Nach dem Durchströmen des Vorwärmers 13 kann das Wasserdampfkondensat aus der Anlage abgeleitet werden.

[0259] Abbildung 9 illustriert ebenfalls ein weitere erfindungsgemäße Variante, welche komplexer ist und bei welcher mehrere weitere Anlagen integriert sind. Einige Anlagenteile entsprechen denen der Abbildung 8 und werden daher nicht erneut im Detail erläutert. Weitgehend unverändert sind Erwärmung und Verdampfung des NH_3 , ebenso die Anlagenteile und Verfahrensschritte stromabwärts der Druckwechseladsorption nach Abtrennung des H_2 . In Abweichung zu der Variante gemäß Abbildung 8 sind im Rauchgaskanal 49 insgesamt fünf Wärmetauscher angeordnet. Dabei führt auch hier Leitung 21 für die Erwärmung des NH_3 von Wärmetauscher 20 zu dem im Rauchgaskanal 49 angeordneten Wärmetauscher 22. Jedoch wird das NH_3 nach dem Durchströmen des Wärmetauschers 22 durch Vorreaktor 65 geleitet, wobei sich das NH_3 abkühlt. Das den Vorreaktor 65 verlassende Gasgemisch wird dann über Leitung 66 zu Wärmetauscher 67 geführt, welcher im Rauchgaskanal 49 in Strömungsrichtung des Rauchgases stromaufwärts zu Wärmetauscher 22 angeordnet ist. Dort wird das Gasgemisch aufgewärmt und danach über Leitung 23 in NH_3 -Zersetzungseinrichtung 24 eingeleitet. Das Aufheizen der Verbrennungsluft für die Verbrennungseinrichtung 18 erfolgt analog Abbildung 8, zunächst durch Aufheizung über Wärmetauscher 43 und dann durch weitere Aufheizung über Wärmetauscher 45, wobei beide Wärmetauscher 43 und 45 in dem Rauchgaskanal 49 angeordnet sind. Die Aufheizung und Verdampfung des zugeführten Wassers für Wasserdampftrommel 60 erfolgt über Vorwärmer 28 und Rauchgas-Wärmetauscher 52, der im Rauchgaskanal 49 angeordnet ist, analog Abbildung 8. Bei der Variante gemäß Abbildung 8 sind somit in Strömungsrichtung des Rauchgases im Rauchgaskanal 49 fünf Wärmetauscher 67, 22, 45, 52 und 43 hintereinander angeordnet.

[0260] Ein Unterschied der Reaktionsführung gemäß Abbildung 9 im Vergleich zu Abbildung 8 liegt darin, dass die Vorwärmung des NH_3 auf niedrigere Temperaturen begrenzt wird, wodurch die Lebensdauer des Stahls, aus dem die NH_3 -Zersetzungseinrichtung 24 gefertigt ist, auch im Kontakt mit NH_3 verlängert wird. Dafür wird der eintretende Gasstrom zunächst vorgewärmt und dann im Vorreaktor 65 ein Teil der katalytischen Zersetzung durchgeführt. Anschließend wird das den Vorreaktor 65 verlas-

sende Gasgemisch erneut erwärmt und in NH_3 -Zersetzungseinrichtung 24 geleitet, wo die restliche katalytische Zersetzung stattfindet. LU103144

[0261] Abbildung 10 illustriert als Ausschnitt eine erfindungsgemäße Variante, bei der ein weiterer Wärmestrom aus der Anlage in die Vorwärmung von NH_3 integriert wird. Ohne weitere Maßnahmen verlässt das Rauchgas der Verbrennungseinrichtung 18, z.B. bei Verfahrensführung gemäß Abbildungen 8 und 9, den Raugaskanal 49 immer noch mit erhöhter Temperatur, weil für die Vorwärmung der Verbrennungsluft eine relativ hohe Temperaturdifferenz erforderlich ist. Gemäß der in Abbildung 10 illustrierten erfindungsgemäßen Variante wird diese Wärme im Rauchgas genutzt, indem sie von einem weiteren Wasser als Wärmeträgermedium aufgenommen wird. Dazu wird im Rauchgaskanal 49 ein weiterer Wärmetauscher 71 montiert, durch den, angetrieben von Pumpe 72, Wasser als Wärmeträgermedium zirkuliert. Das Wasser wird im weiteren Wärmetauscher 71 aufgewärmt und kann dann in zusätzlichem Wärmetauscher 73 wiederum als Wärmequelle für NH_3 dienen, das vorteilhaft zuvor vom Kühlwasser in der kühlwassergespeisten Vorwärmeeinrichtung 70 vorgewärmt wurde.

[0262] Abbildung 11 illustriert schematisch mögliche Quellen für erwärmtes Kühlwasser 80a bis 80d, welches zum Vorwärmen und ggf. Verdampfen von NH_3 genutzt wird. Dabei kann erfindungsgemäß nur eine einzelne dieser Quellen für erwärmtes Kühlwasser 80a bis 80d oder es können mehrere oder alle dieser Quellen für erwärmtes Kühlwasser 80a bis 80d zum Vorwärmen und ggf. Verdampfen von NH_3 genutzt werden (Ausführungsformen (a) bis (d) sowie beliebige Kombinationen davon). Flüssiges NH_3 tritt in Vorwärmer 13 ein und nimmt Wärme aus Wasserdampfkondensat 76 auf. Anschließend tritt das so vorgewärmte NH_3 in die NH_3 -Verdampfungseinrichtung 14 ein und nimmt Wärme aus dem Wasserdampf 75 auf, welcher dabei seinerseits zu Wasserdampfkondensat 76 kondensiert. (a) In Strömungsrichtung des Wasserdampfkondensats 76 ist stromabwärts des Vorwärmers 13 ein Wasserdampfkondensat-Wärmetauscher 83 angeordnet, worin Kühlwasser 80a Wärme aus dem Wasserdampfkondensat 76 aufnimmt. Das verdampfte NH_3 verlässt die NH_3 -Verdampfungseinrichtung 14 und wird in zwei Teilströme aufgeteilt. Die Verbrennungseinrichtung 18 sowie die NH_3 -Zersetzungseinrichtung 24 stehen miteinander im Wärmeaustausch. Ein erster Teilstrom des verdampften NH_3 wird als Verbrennungsgas in der Verbrennungseinrichtung 18 verbrannt und verlässt diese als Rauchgas 78, aus welchem anschließend in einer Raugas-Wärmeintegration 81 Wärme zurückgewonnen und in den Prozess reintegriert wird. (b) In Strömungsrichtung des Rauchgases ist stromabwärts der Raugas-Wärmeintegration 81 ein Rauchgas-Wärmetauscher 52 angeordnet, worin Kühlwasser 80b Wärme aus dem Rauchgas 78 aufnimmt. Ein zweiter Teilstrom des verdampften NH_3 wird in der NH_3 -Zersetzungseinrichtung 24 in Produktgas 79 zersetzt. Um auf die dafür erforderliche Temperatur erwärmt zu werden, wird dieser zweite Teilstrom des verdampften NH_3 zunächst in einer Produktgas-Wärmeintegration 82 und anschließend in der Rauchgas-Wärmeintegration 81 erwärmt. Anschließend tritt das heiße NH_3 in die NH_3 -Zersetzungseinrichtung 24 ein. Aus dem Produktgas 79 wird nach Verlassen der NH_3 -Zersetzungseinrichtung 24 in der Produktgas-Wärmeintegration 82 Wärme zurückgewonnen und in den Prozess reintegriert. (c) In Strömungsrichtung des Produktgases ist stromabwärts der Produktgas-Wärmeintegration

82 ein Prozesskühler 29 angeordnet, worin Kühlwasser 80c Wärme aus dem Produktgas 78 aufnimmt. LU103144 Das den Prozesskühler 29 verlassende Produktgas wird anschließend einer Druckwechseladsorptionseinrichtung 31 zugeführt und der dabei abgetrennte Wasserstoff in einem oder mehreren H₂-Verdichtern 33, 35 komprimiert. (d) In Strömungsrichtung des Wasserstoffs ist bzw. sind stromabwärts des einen oder der mehreren H₂-Verdichter 33, 35 ein oder mehrere Wärmetauscher 34, 36 angeordnet, worin Kühlwasser 80d Wärme aus dem Wasserstoff 78 aufnimmt.

[0263] Abbildungen 12 bis 16 stehen untereinander in Zusammenhang und zudem in Zusammenhang mit Abbildungen 4 bis 7, welche jeweils die Vorwärmung von NH₃ in Vorwärmer 13 und die anschließende Verdampfung von NH₃ in NH₃-Verdampfungseinrichtung 14 betreffen. Abbildungen 12 bis 16 illustrieren jeweils Ausschnitte erfindungsgemäßer Varianten. Bei allen diesen Varianten werden bevorzugt *Blowdown* und Kesselspeisewasser (beide nicht gezeigt) mit dem Wasserdampfkondensat vereint, nachdem das Wasserdampfkondensat die NH₃-Verdampfungseinrichtung verlassen hat und bevor es in den Vorwärmer 13 rückgeführt wurde.

[0264] Abbildung 12 illustriert eine vergleichsweise einfache Variante, bei welcher flüssiges NH₃ aus Tank 10 zunächst in Vorwärmer 13 geleitet und darin durch Aufnahme von Wärme aus erwärmtem Wasser vorgewärmt wird, ehe das vorgewärmte NH₃ der NH₃-Verdampfungseinrichtung 14 zugeführt wird. Das dabei eingesetzte erwärmte Wasser wird als Wasserdampfkondensat über Leitung 64 von der NH₃-Verdampfungseinrichtung 14 dem Vorwärmer 13 zugeführt. Auf diese Weise wird die im Wasserdampf enthaltene Wärme in zwei Stufen für die Erwärmung und anschließende Verdampfung von NH₃ genutzt. Nach dem Durchströmen des Vorwärmers 13 kann das Wasserdampfkondensat z.B. aus der Anlage abgeleitet werden.

[0265] Abbildung 13 illustriert eine Weiterbildung der Variante gemäß Abbildung 12, wobei in Strömungsrichtung des NH₃ stromabwärts des Verdichters 12 und stromaufwärts des Vorwärmers 13 eine Vorwärmeeinrichtung 70 angeordnet ist. In der Vorwärmeeinrichtung 70 wird NH₃ durch Aufnahme von Wärme aus erwärmtem Wasser vorgewärmt, ehe das vorgewärmte NH₃ dem Vorwärmer 13 zugeführt wird. Das erwärmte Wasser kann aus unterschiedlichen Quellen stammen, bevorzugt aus einer der vorstehend im Zusammenhang mit Abbildung 11 erläuterten Quellen für erwärmtes Kühlwasser 80a bis 80d, d.h. bevorzugt (a) von einem Wasserdampfkondensat-Wärmetauscher 83, (b) von einem Rauchgas-Wärmetauscher 52, (c) von einem Prozesskühler 29, oder (d) von einem Wärmetauscher 34 und/oder 36.

[0266] Abbildung 14 illustriert eine andere Weiterbildung der Variante gemäß Abbildung 12, wobei in Strömungsrichtung des NH₃ stromabwärts des Verdichters 12 und stromaufwärts des Vorwärmers 13 ein zusätzlicher Wärmetauscher 73 angeordnet ist, welcher seinerseits bevorzugt mit einem weiteren Wärmetauscher 71 im Rauchgaskanal in Wirkverbindung steht. In dem zusätzlichen Wärmetauscher 73 wird NH₃ durch Aufnahme von Wärme aus erwärmtem Wasser vorgewärmt, ehe das vorgewärmte NH₃ dem Vorwärmer 13 zugeführt wird. Das erwärmte Wasser stammt bevorzugt aus dem weiteren Wärme-

tauscher 71, in welchem Wasser Wärme aus dem Rauchgas im Rauchgaskanal aufnimmt. Darüber hinaus ist in Strömungsrichtung des Wasserdampfkondensats stromabwärts des Vorwärmers 13 ein Wasserdampfkondensat-Wärmetauscher 83 angeordnet, in welchem Kühlwasser Wärme aus dem Wasserdampfkondensat aufnimmt. LU103144

[0267] Abbildung 15 illustriert eine Weiterbildung der Variante gemäß Abbildung 13, bei der ebenfalls in Strömungsrichtung des Wasserdampfkondensats stromabwärts des Vorwärmers 13 ein Wasserdampfkondensat-Wärmetauscher 83 angeordnet ist, in welchem Kühlwasser Wärme aus dem Wasserdampfkondensat aufnimmt.

[0268] Abbildung 16 illustriert schließlich eine Kombination aller Varianten gemäß Abbildungen 12 bis 15.

Bezugszeichenliste:

10	Tank	35	H ₂ -Verdichter
11	Leitung	36	Wärmetauscher
12	Pumpe	37	Ausgangsleitung für Wasserstoff
13	Vorwärmer	38	Rückführleitung
14	NH ₃ -Verdampfungseinrichtung	39	abzweigende Leitung
15	Leitung	40	Filter für Verbrennungsluft
16	Abzweigung	41	Verdichter
17	Leitung	42	Leitung
18	Verbrennungseinrichtung	43	Wärmetauscher
19	Leitung	44	Leitung
20	Wärmetauscher	45	Wärmetauscher
21	Leitung	46	Leitung
22	Wärmetauscher	47	Zweigleitung
23	Leitung	48	Zweigleitung
24	NH ₃ -Zersetzungseinrichtung	49	Rauchgaskanal
25	Austrittsleitung	50	Rauchgasentstickungseinheit
26	Produktgas-Wärmetauscher	51	Leitung
27	Leitung	52	Rauchgas-Wärmetauscher
28	Vorwärmer	53	Rauchgasverdichter
29	Prozesskühler	54	Kamin
30	Leitung	55	Leitung für die Einspeisung von Wasser
31	Druckwechseladsorptionseinrichtung	56	Entgaser
32	Leitung	57	Pumpe
33	H ₂ -Verdichter	58	Leitung
34	Wärmetauscher	59	Leitung

- 60 Wasserdampftrömmel
- 61 Leitung
- 62 Leitung
- 63 Leitung
- 64 Leitung
- 65 Vorreaktor
- 66 Leitung
- 67 weiterer Wärmetauscher
- 68 "*Blowdown*"-Leitung
- 69 Bypass
- 70 Vorwärmanrichtung
- 71 weiterer Wärmetauscher
- 72 Pumpe
- 73 zusätzlicher Wärmetauscher
- 74 Ringleitung
- 75 Wasserdampf
- 76 Wasserdampfkondensat
- 77 Verbrennungsgas
- 78 Rauchgas
- 79 Produktgas
- 80a-d Kühlwasser
- 81 Rauchgas-Wärmeintegration
- 82 Produktgas-Wärmeintegration
- 83 Wasserdampfkondensat-Wärmetauscher

Ausführungsbeispiele

[0269] Die nachfolgenden Ausführungsbeispiele dienen der Erläuterung der Erfindung, sind jedoch nicht einschränkend auszulegen.

[0270] Für unterschiedliche Verfahrensführungen gemäß den in den Abbildungen 12 bis 16 illustrierten Varianten wurden für ein Modellsystem Wärmeströme und Temperaturen simuliert. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle zusammengefasst:

Beispiel	1	2	3	4	5
Abbildung	12	13	14	15	16
<i>Verdichter 12:</i>					
T(NH ₃) nach	-34°C	-34°C	-34°C	-34°C	-34°C
<i>Vorwärmeeinrichtung 70:</i>					
T(NH ₃) vor	-	-34°C	-34°C	-34°C	-34°C
T(NH ₃) nach	-	-5°C	39°C	27°C	27°C
Leistung	-	63 kW	166 kW	136 kW	136 kW
T(H ₂ O) ein	-	44°C	44°C	32°C	32°C
T(H ₂ O) aus	-	32°C	32°C	20°C	20°C
<i>zusätzlicher Wärmetauscher 73:</i>					
T(NH ₃) vor	-	-	-	-	27°C
T(NH ₃) nach	-	-	-	-	62,4°C
Leistung	-	-	-	-	101 kW
T(H ₂ O) ein	-	-	-	-	90°C
T(H ₂ O) aus	-	-	-	-	40°C
<i>im Austausch mit weiterem Wärmetauscher 71 im Rauchgaskanal</i>					
T(Rauchgas) vor	-	-	143°C	-	156°C
T(Rauchgas) nach	-	-	88°C	-	86°C
Leistung	-	-	79 kW	-	101 kW
T(H ₂ O) ein	-	-	32°C	-	40°C
T(H ₂ O) aus	-	-	44°C	-	90°C
<i>Vorwärmer 13:</i>					
T(NH ₃) vor	-34°C	-5°C	39°C	27°C	62,4°C
T(NH ₃) nach	62,4°C	62,4°C	62,4°C	62,4°C	62,4°C
Leistung	300 kW	274 kW	219 kW	239 kW	152 kW
NH ₃ -Dampfanteil nach	13%	21%	31%	31%	34%
T(H ₂ O) nach	30°C	30°C	49°C	37°C	105°C
<i>NH₃-Verdampfungseinrichtung 14:</i>					
T(H ₂ O-Dampf) vor	239,8°C	239,8°C	239,8°C	239,8°C	239,8°C
T(NH ₃) vor	62,4°C	62,4°C	62,4°C	62,4°C	62,4°C
T(NH ₃) nach	62,4°C	62,4°C	62,4°C	62,4°C	62,4°C
Leistung	409 kW	372 kW	239 kW	334 kW	320 kW
<i>Wasserdampfkondensat-Wärmetauscher 83:</i>					
T(H ₂ O-Kondensat) vor	-	-	49°C	37°C	105°C
T(H ₂ O-Kondensat) nach	-	-	30°C	30°C	30°C
Leistung	-	-	14 kW	8 kW	84 kW
T(H ₂ O) ein	-	-	32°C	20°C	20°C
T(H ₂ O) aus	-	-	44°C	32°C	32°C
<i>Kühlwasserleistung:</i>					
Produktgas	0 kW	63 kW	86 kW	82 kW	89 kW

Wasserdampfkondensat	0 kW	0 kW	14 kW	8 kW	84 kW
Rauchgas	0 kW	0 kW	79 kW	0 kW	0 kW
H ₂ -Verdichter	0 kW	0 kW	0 kW	74 kW	74 kW
Summe					

[0271] In den Beispielen 4 und 5 wird Wärme aus dem Kühlwasser des H₂-Verdichters an das Ammoniak in Kühlwasservorwärmer 70 abgegeben.

Patentansprüche:

1. Eine Anlage zur Herstellung von H_2 durch katalytische Zersetzung von NH_3 umfassend
 - eine Verbrennungseinrichtung (18) zur Verbrennung eines Verbrennungsgases unter Erzeugung von Verbrennungswärme und Rauchgas;
 - eine NH_3 -Verdampfungseinrichtung (14) zur Verdampfung von flüssigem NH_3 durch Aufnahme von Wärme aus erwärmtem Wasser;
 - in Strömungsrichtung des NH_3 stromabwärts der NH_3 -Verdampfungseinrichtung (14) eine NH_3 -Zersetzungseinrichtung (24) zur katalytischen Zersetzung von verdampftem NH_3 unter Aufnahme von in der Verbrennungseinrichtung (18) erzeugter Verbrennungswärme und unter Erzeugung eines Produktgases umfassend H_2 und N_2 ;
 - in Strömungsrichtung des Rauchgases stromabwärts der Verbrennungseinrichtung (18) einen Rauchgas-Wärmetauscher (52) zum Erwärmen von Wasser durch Aufnahme von Wärme aus dem Rauchgas; und/oder in Strömungsrichtung des Produktgases stromabwärts der NH_3 -Zersetzungseinrichtung (24) einen Produktgas-Wärmetauscher (26) zum Erwärmen von Wasser durch Aufnahme von Wärme aus dem Produktgas; und
 - eine Leitung (63) für das erwärmte Wasser vom Rauchgas-Wärmetauscher (52) und/oder vom Produktgas-Wärmetauscher (26) zur NH_3 -Verdampfungseinrichtung (14).

2. Die Anlage nach Anspruch 1, wobei
 - (i) die Anlage für einen Durchsatz bezogen auf H_2 von mindestens $500 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}$ ausgelegt ist; und/oder
 - (ii) die Anlage einen Tank (10) für flüssiges NH_3 umfasst, welcher ein Volumen von mindestens 50 m^3 hat; und/oder
 - (iii) die NH_3 -Zersetzungseinrichtung (24) mindestens drei Katalysatorbetten umfasst, welche jeweils NH_3 -Zersetzungskatalysator umfassen; und/oder
 - (iv) die NH_3 -Zersetzungseinrichtung mindestens ein Katalysatorbett umfasst, welches NH_3 -Zersetzungskatalysator umfasst, wobei die Länge des Katalysatorbetts in Durchströmungsrichtung für NH_3 mindestens $1,0 \text{ m}$ beträgt; und/oder
 - (v) die Verbrennungseinrichtung (18) mindestens drei Brenner zur Verbrennung des Verbrennungsgases umfasst; und/oder
 - (vi) der Rauchgas-Wärmetauscher (52) und/oder der Produktgas-Wärmetauscher (26) ein Rohrwärmetauscher oder Rohrbündelwärmetauscher ist.

3. Die Anlage nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Anlage in Strömungsrichtung des NH_3 stromauf- LU103144 wärts der NH_3 -Verdampfungseinrichtung (14) einen Vorwärmer (13) umfasst zum Erwärmen von NH_3 durch Aufnahme von Wärme aus Wasser, welches aus der NH_3 -Verdampfungseinrichtung (14) austritt.
4. Die Anlage nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Anlage in Strömungsrichtung des NH_3 stromaufwärts der NH_3 -Verdampfungseinrichtung (14), bevorzugt stromaufwärts des ggf. vorhandenen Vorwärmers (13), eine Vorwärmeeinrichtung (70) umfasst zum Vorwärmen von NH_3 durch Aufnahme von Wärme aus erwärmtem Kühlwasser.
5. Die Anlage nach Anspruch 4, wobei das erwärmte Kühlwasser
- aus einem Prozesskühler (29) in Strömungsrichtung des Produktgases stromaufwärts einer Druckwechseladsorptionseinrichtung (31); und/oder
 - aus einem Wärmetauscher (34) eines H_2 -Verdichters (33); und/oder
 - aus einem Wasserdampfkondensat-Wärmetauscher (83) in Strömungsrichtung des Wasserdampfkondensats stromabwärts der NH_3 -Verdampfungseinrichtung (14), bevorzugt stromabwärts des ggf. vorhandenen Vorwärmers (13)
- austritt.
6. Die Anlage nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Anlage
- in Strömungsrichtung des NH_3 stromaufwärts der NH_3 -Verdampfungseinrichtung (14), bevorzugt stromaufwärts des ggf. vorhandenen Vorwärmers (13), bevorzugt stromabwärts der ggf. vorhandenen Vorwärmeeinrichtung (70), einen zusätzlichen Wärmetauscher (73) zum Vorwärmen von NH_3 durch Aufnahme von Wärme aus Wasser; und
 - in Strömungsrichtung des Rauchgases stromabwärts des Rauchgas-Wärmetauschers (52) einen weiteren Wärmetauscher (71) zum Erwärmen des Wassers durch Aufnahme von Wärme aus dem Rauchgas
- umfasst.
7. Die Anlage nach Anspruch 6, wobei der zusätzliche Wärmetauscher (73) und der weitere Wärmetauscher (71) über eine Ringleitung (74) miteinander verbunden sind zum Zirkulieren des Wassers.
8. Verwendung einer Anlage nach einem der voranstehenden Ansprüche zur Herstellung von H_2 .

9. Ein Verfahren zur Herstellung von H_2 durch katalytische Zersetzung von NH_3 umfassend die Schritte: LU103144
- (a) Verbrennen eines Verbrennungsgases unter Erzeugung von Verbrennungswärme und Rauchgas;
 - (e) Verdampfen von flüssigem NH_3 durch Aufnahme von Wärme aus erwärmtem Wasser;
 - (f) katalytisches Zersetzen von in Schritt (e) verdampftem NH_3 unter Aufnahme von in Schritt (a) erzeugter Verbrennungswärme und Erzeugen eines Produktgases umfassend H_2 und N_2 ; und
 - (g) Erwärmen von Wasser durch Aufnahme von Wärme aus dem in Schritt (a) erzeugten Rauchgas und/oder aus dem in Schritt (f) erzeugten Produktgas; und Einsetzen des erwärmten Wassers in Schritt (e).
10. Das Verfahren nach Anspruch 9, wobei
- (i) in Schritt (f) ein Durchsatz bezogen auf H_2 von mindestens $500 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}$ erreicht wird; und/oder
 - (ii) in Schritt (e) das flüssige NH_3 aus einem Tank mit einem Volumen von mindestens 50 m^3 entnommen wird; und/oder
 - (iii) in Schritt (f) das katalytische Zersetzen von NH_3 auf mindestens drei Katalysatorbetten erfolgt, welche jeweils NH_3 -Zersetzungskatalysator umfassen; und/oder
 - (iv) in Schritt (f) das katalytische Zersetzen auf mindestens einem Katalysatorbett erfolgt, welches NH_3 -Zersetzungskatalysator umfasst, wobei die Länge des Katalysatorbetts in Durchströmungsrichtung für NH_3 mindestens $1,0 \text{ m}$ beträgt; und/oder
 - (v) in Schritt (a) das Verbrennen des Verbrennungsgases mit Hilfe von mindestens drei Brennern erfolgt; und/oder
 - (vi) das Erwärmen in Schritt (g) in einem Wärmetauscher erfolgt ausgewählt aus Rohrwärmetauschern und Rohrbündelwärmetauschern.
11. Das Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Verfahren den zusätzlichen Schritt umfasst:
- (d) Erwärmen von NH_3 durch Aufnahme von Wärme aus Wasser, welches durch Schritt (e) erhalten wird.
12. Das Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Verfahren den zusätzlichen Schritt umfasst:

- (b) Vorwärmen von NH_3 durch Aufnahme von Wärme aus erwärmtem Kühlwasser. LU103144
13. Das Verfahren nach Anspruch 12, wobei das erwärmte Kühlwasser zuvor Wärme aufgenommen hat aus dem Produktgas vor Durchführung einer Druckwechseladsorption und/oder aus H_2 nach dessen Verdichtung.
14. Das Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Verfahren den zusätzlichen Schritt umfasst:
- (c) Vorwärmen von NH_3 durch Aufnahme von Wärme aus Wasser; und Erwärmen des so erhaltenen Wassers durch Aufnahme von Wärme aus dem Rauchgas.
15. Das Verfahren nach Anspruch 14, wobei das Wasser zirkuliert wird.

Abbildung 1

LU103144

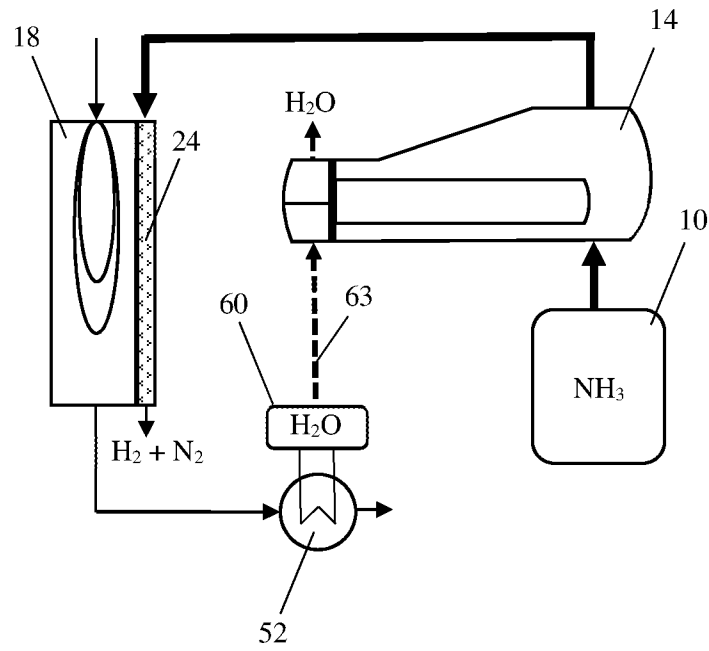


Abbildung 2

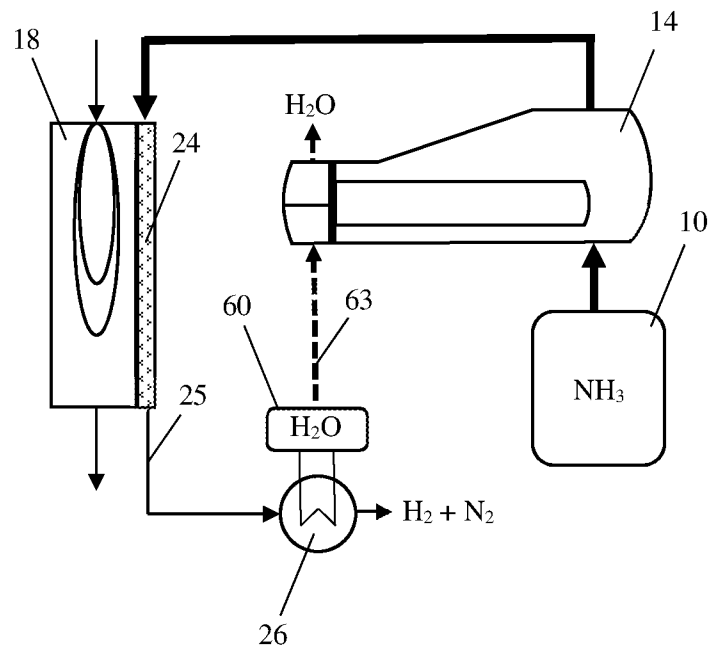


Abbildung 3

LU103144

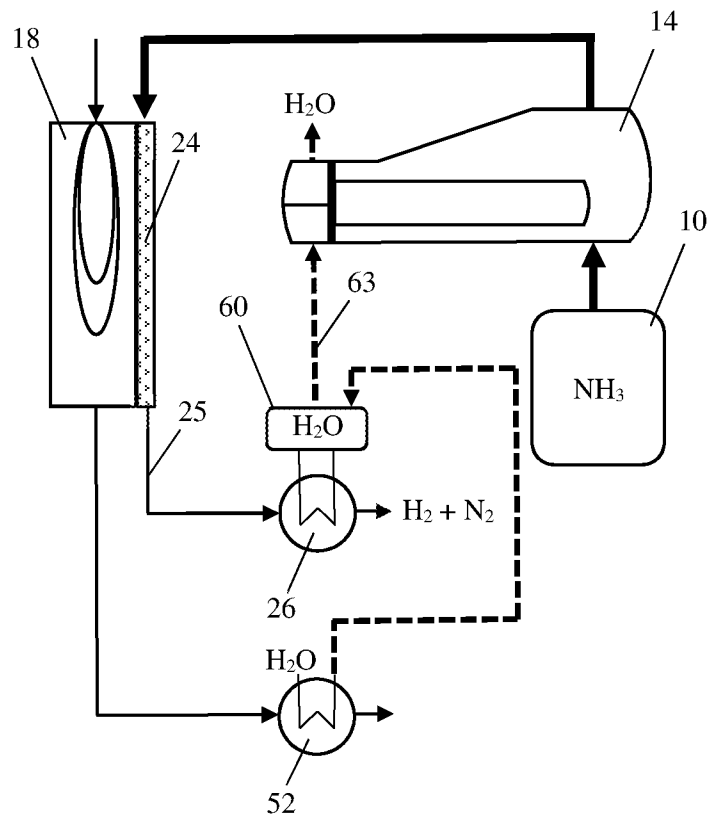


Abbildung 4

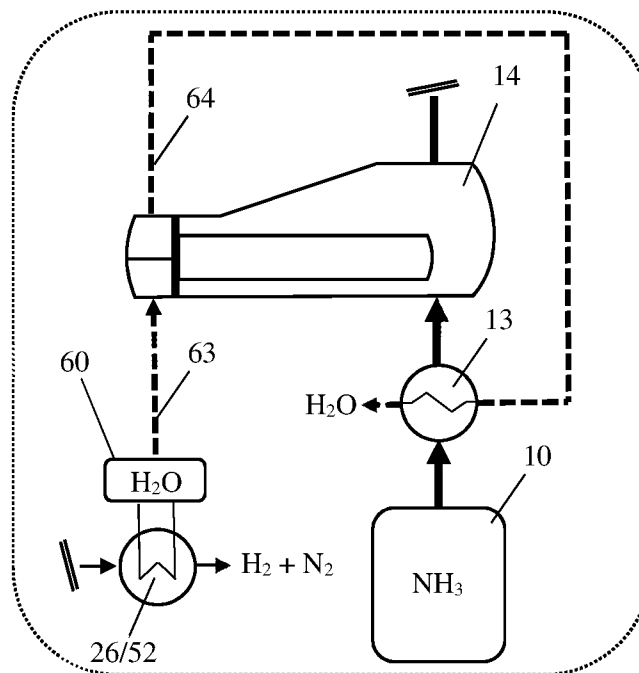


Abbildung 5

LU103144

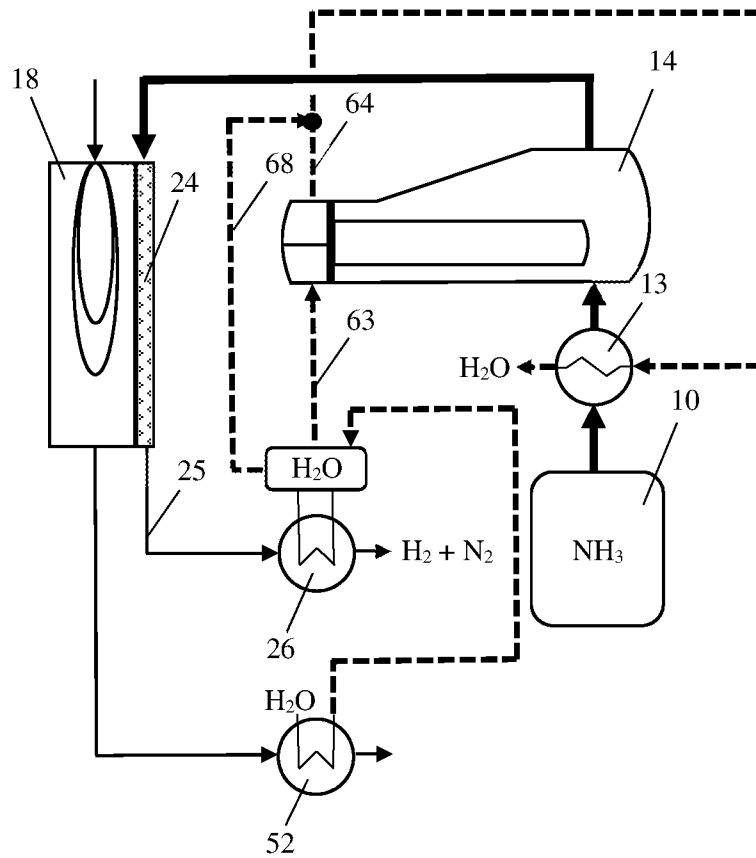


Abbildung 6

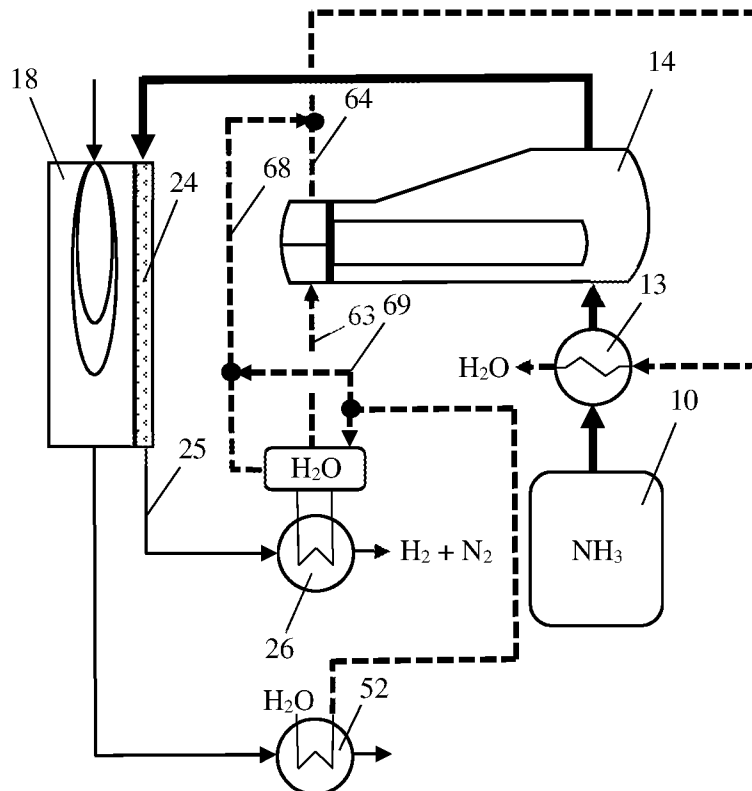


Abbildung 7

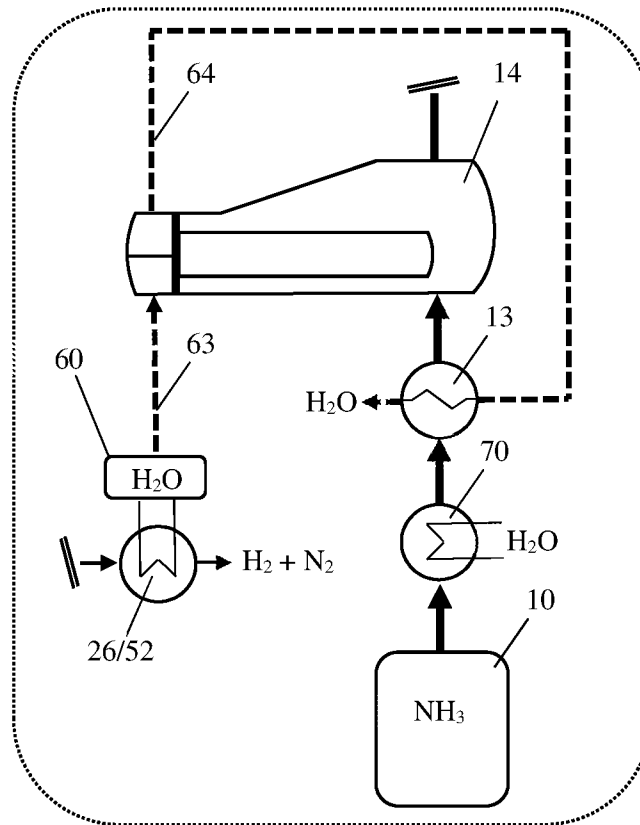


Abbildung 8

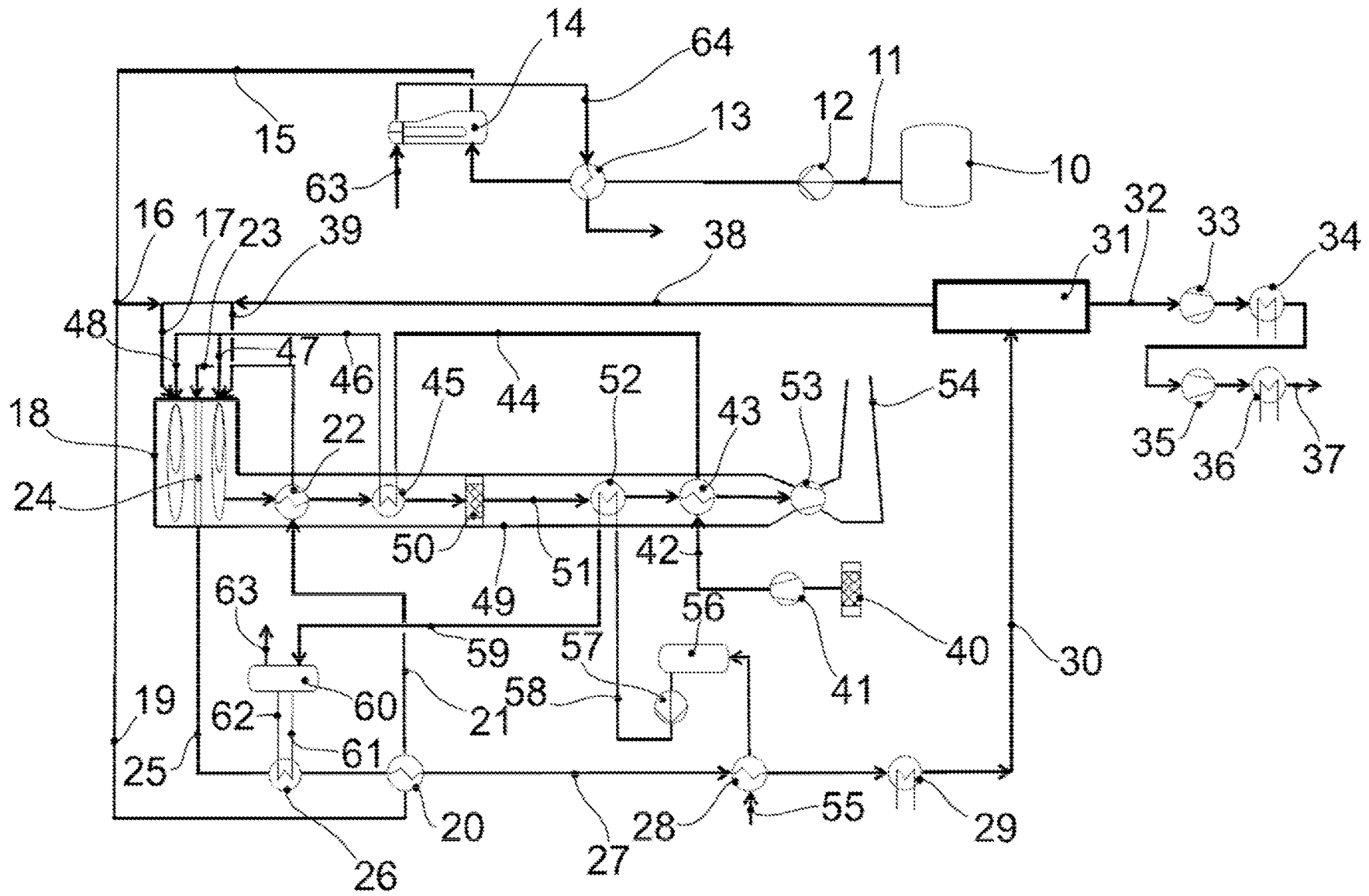


Abbildung 9

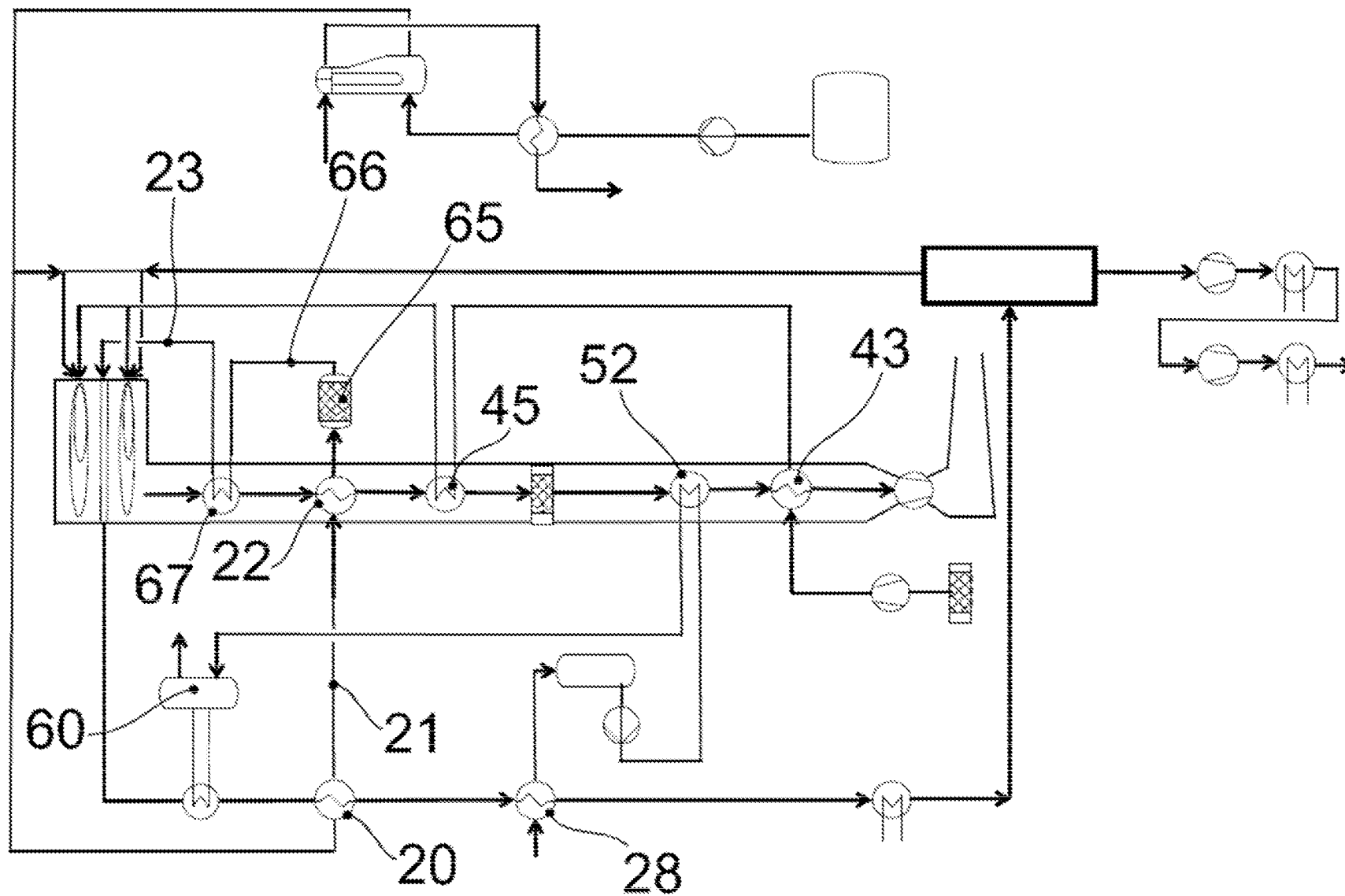


Abbildung 10

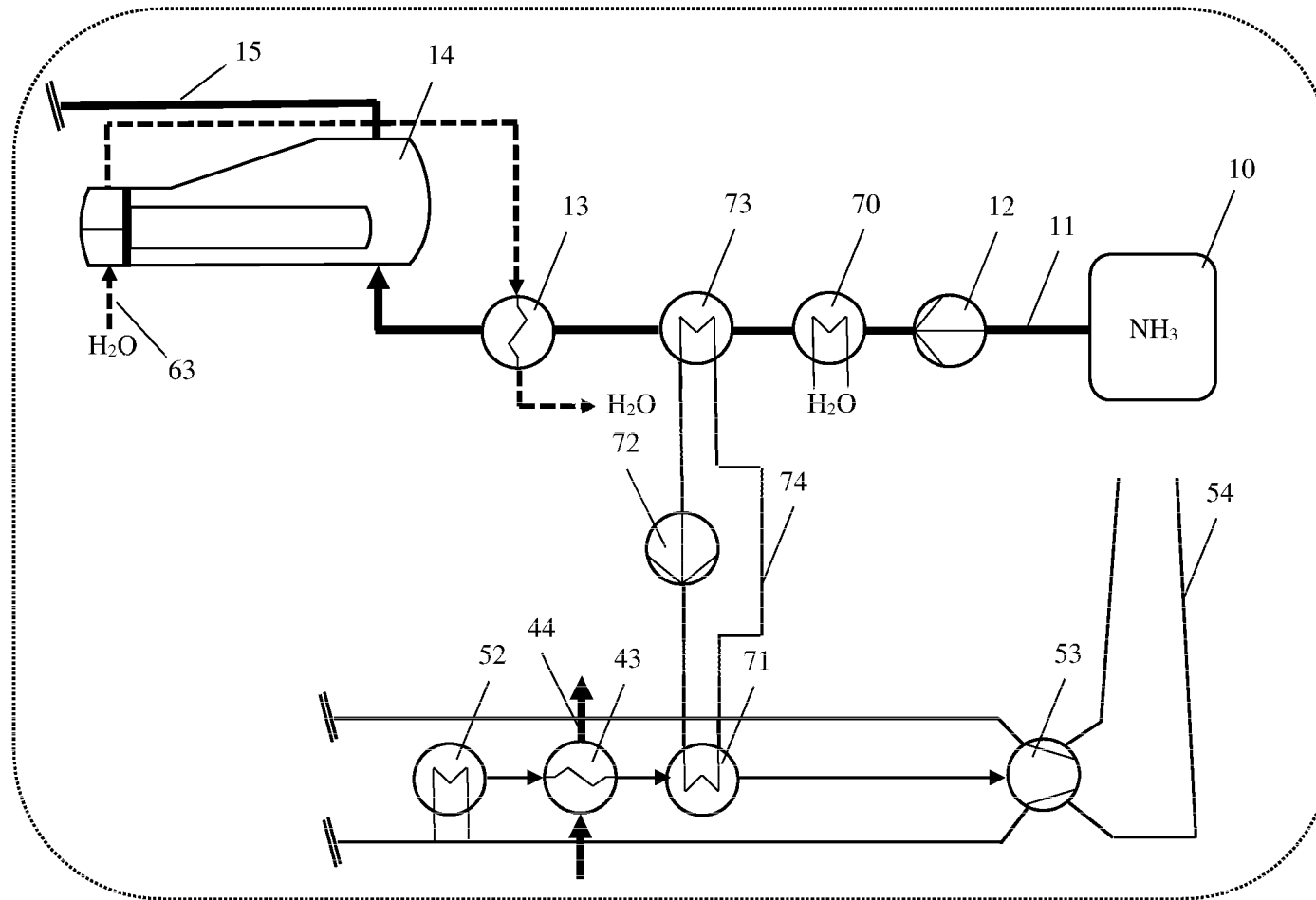


Abbildung 11

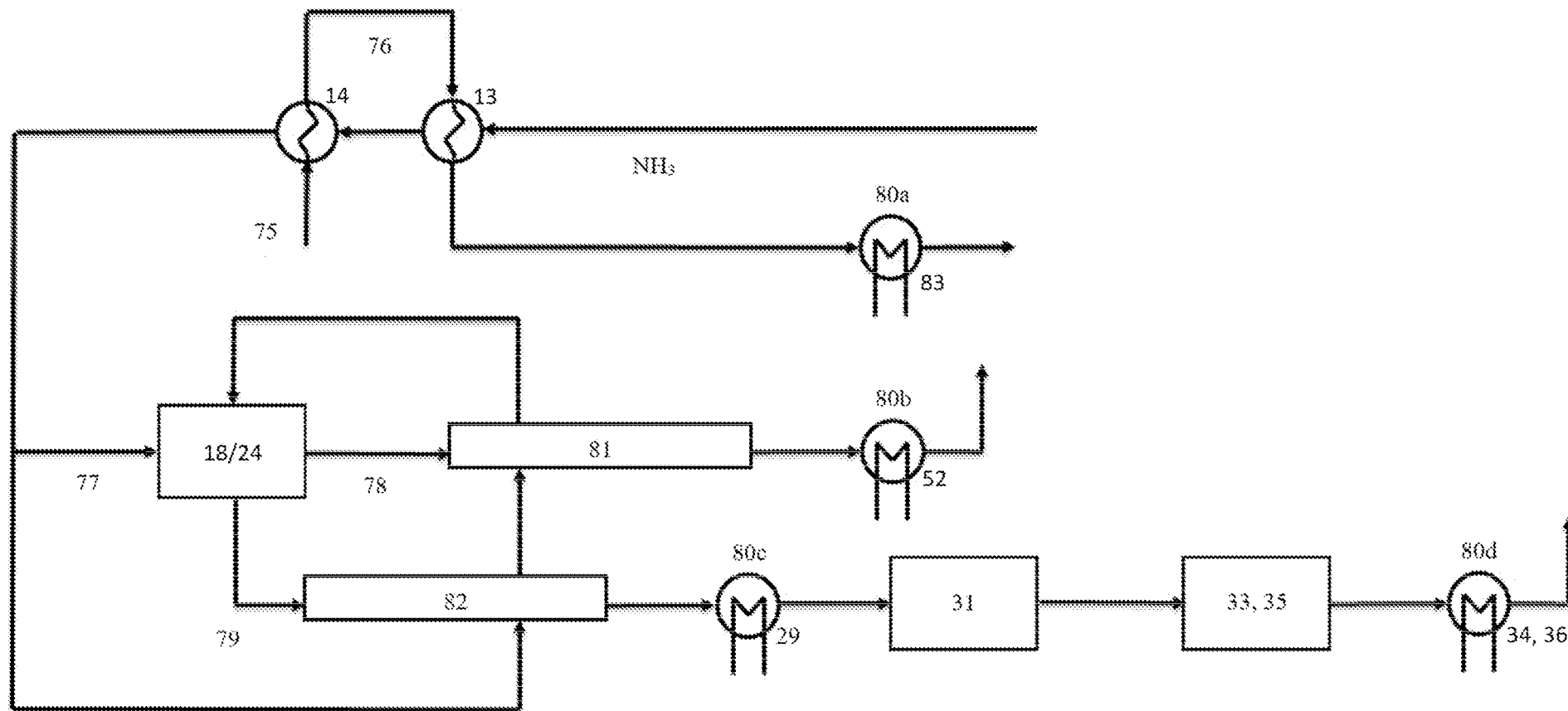


Abbildung 12

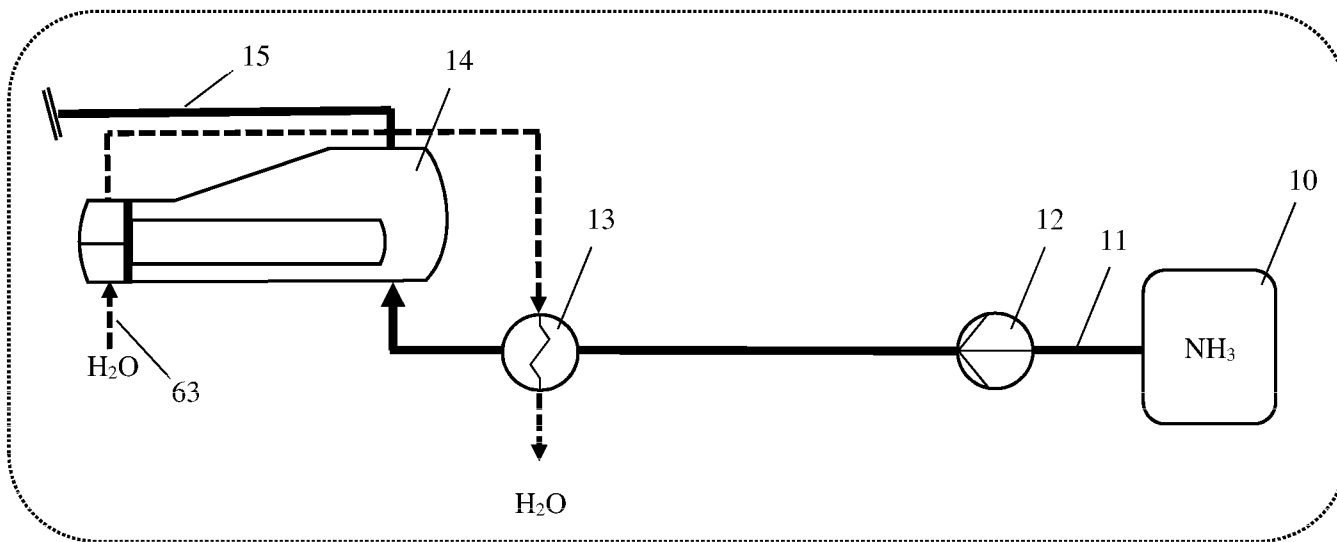


Abbildung 13

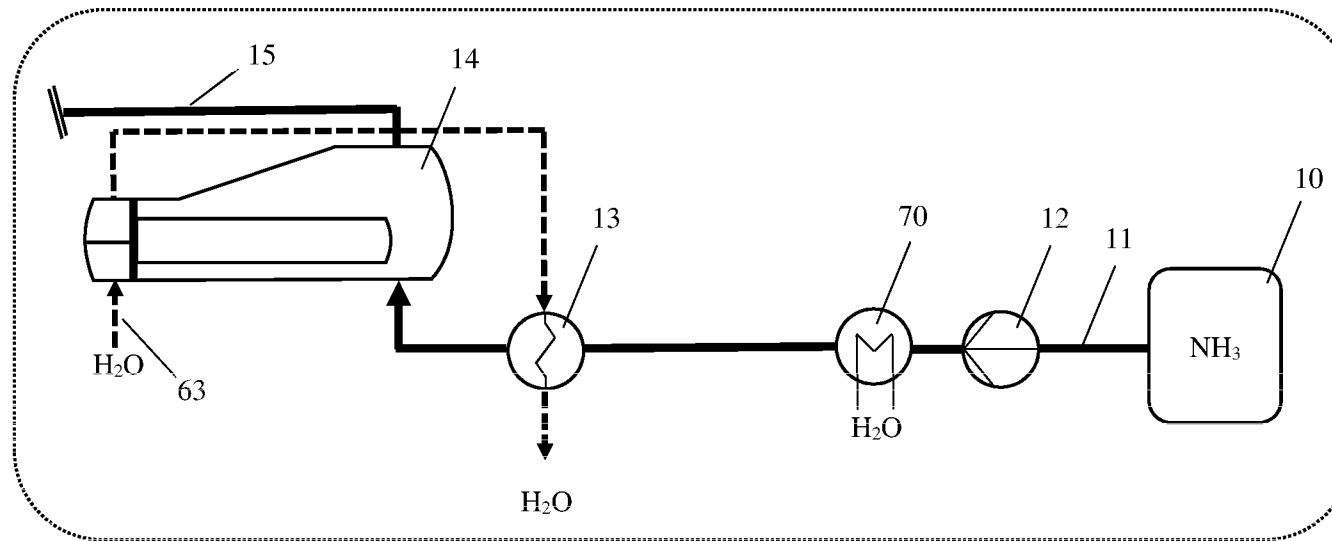


Abbildung 14

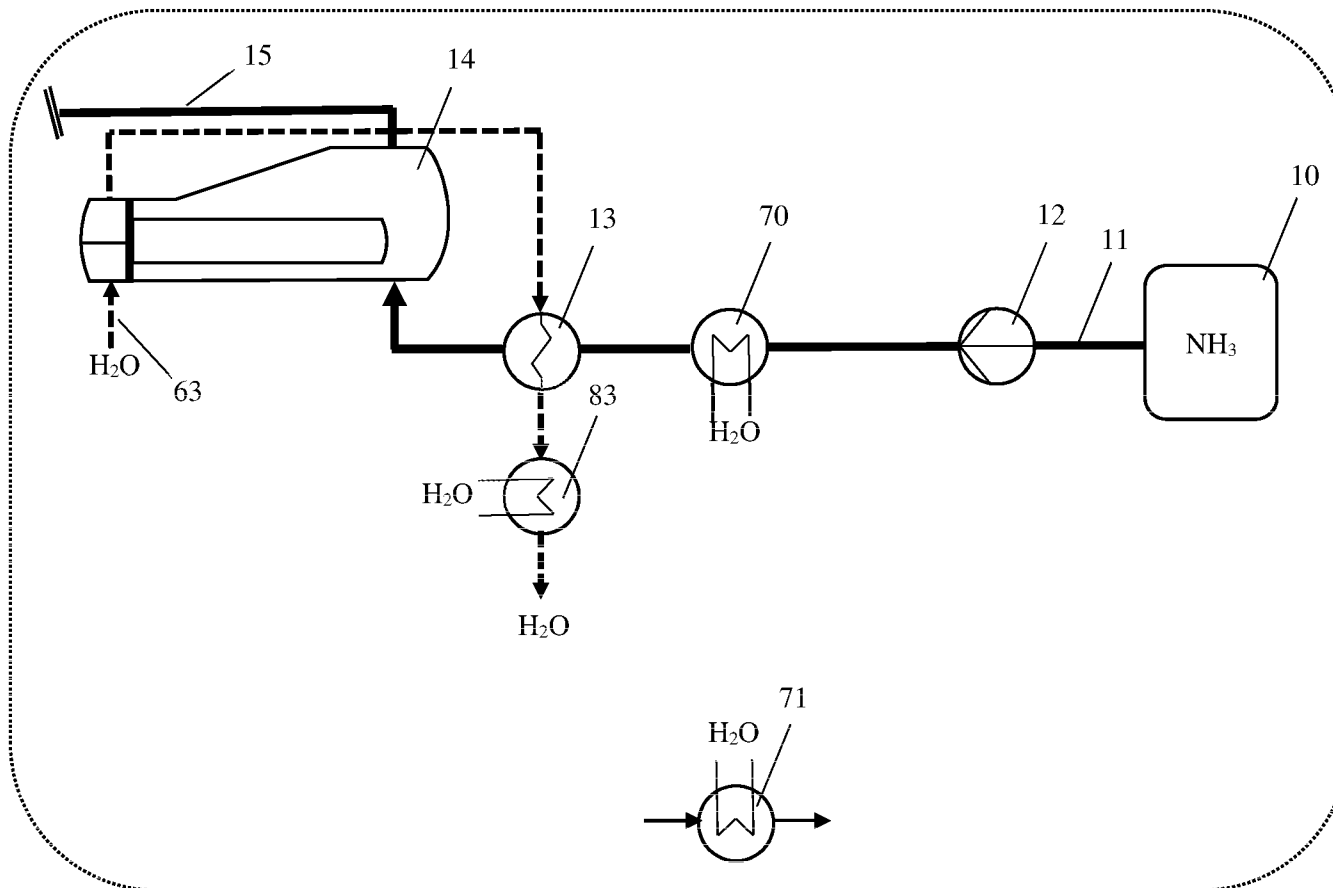


Abbildung 15

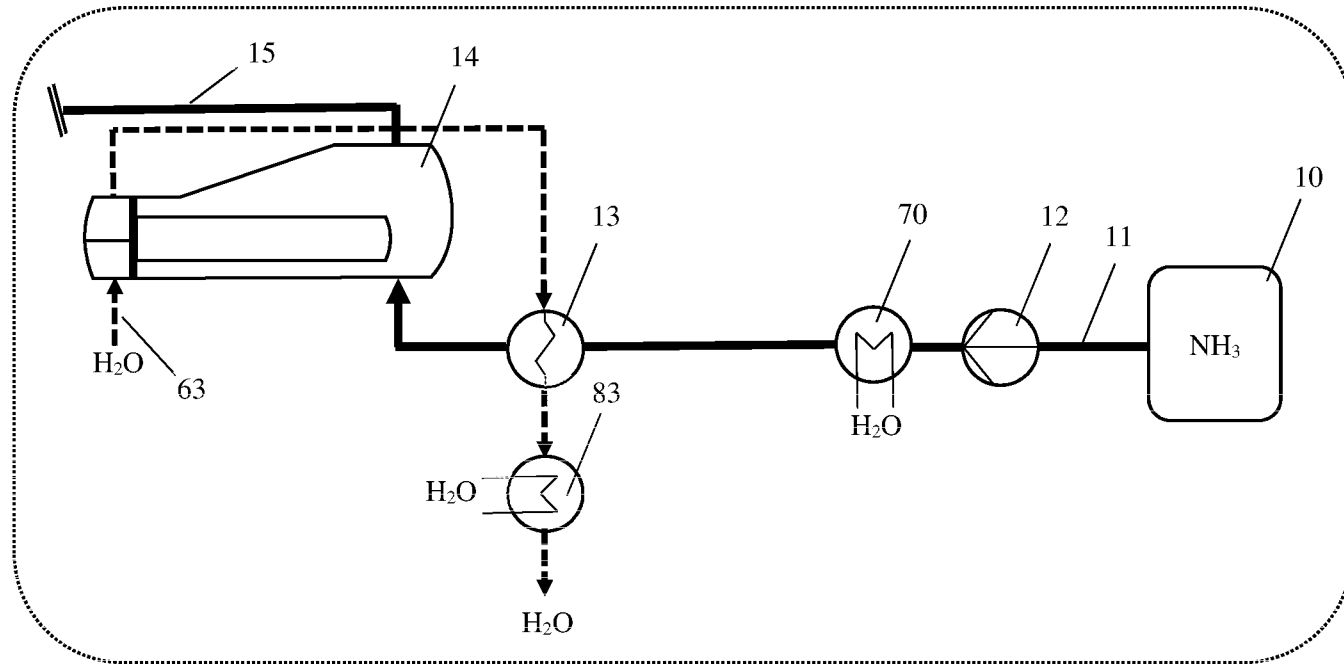


Abbildung 16

