



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **127164** (13) **C2**
(51) МПК

C01B 3/02 (2006.01)
C01B 3/38 (2006.01)
C01C 1/04 (2006.01)
C01B 13/02 (2006.01)
C25B 1/04 (2021.01)
C01B 3/48 (2006.01)

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

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

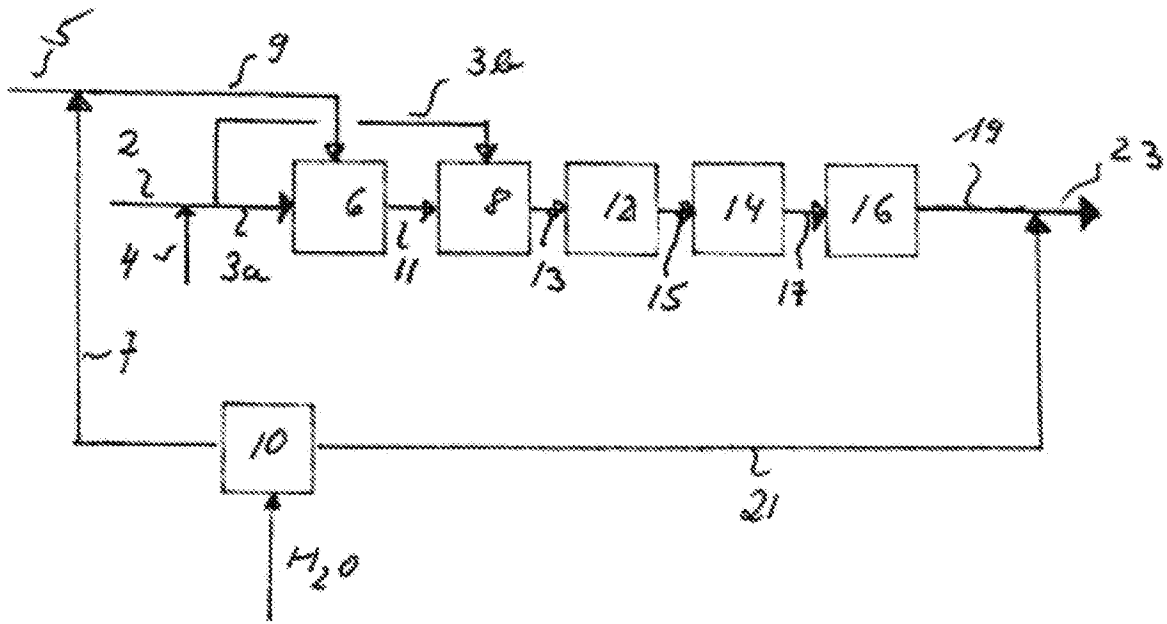
<p>(21) Номер заявки: a 2020 01255</p> <p>(22) Дата подання заявки: 11.07.2018</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 25.05.2023</p> <p>(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: РА 2017 00425, РА 2017 00522, РА 2018 00237</p> <p>(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 25.07.2017, 25.09.2017, 28.05.2018</p> <p>(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: DK, DK, DK</p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: 27.04.2020, Бюл.№ 8</p> <p>(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 24.05.2023, Бюл.№ 21</p> <p>(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: PCT/EP2018/068808, 11.07.2018</p>	<p>(72) Винахідник(и): Хан Пет А. (DK), Кролл Єнсен Аннетт Є. (DK)</p> <p>(73) Володілець (володільці): ХАЛЬДОР ТОПСЬОЕ А/С, Haldor Topsøes Allé 1, 2800 Kgs. Lyngby, Denmark (DK)</p> <p>(74) Представник: Пахаренко Олександр Володимирович, реєстр. №136</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: US 2004028595 A1, 12.02.2004 US 2009165459 A1, 02.07.2009 US 2004063798 A1, 01.04.2004 US 2009314994 A1, 24.12.2009 CN 101892492 A, 24.11.2010 US 2012100062 A1, 26.04.2012</p>
--	--

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ГАЗУ ДЛЯ СИНТЕЗУ АМІАКУ

(57) Реферат:

Спосіб отримання газу для синтезу аміаку оснований на поєднанні автотермічного риформінгу та електролізу води.

UA 127164 C2



Фиг. 1

Представлений винахід спрямований на отримання газу для синтезу аміаку. Більш конкретно, винахід поєднує електроліз води та автотермічний риформінг газоподібної вуглеводневої сировини під час отримання водню та азоту, що містить газ для синтезу аміаку.

Газ для синтезу аміаку, зазвичай, отримують шляхом піддавання вуглеводневої сировини природного газу або вищих вуглеводнів реакціям ендотермічного риформінгу з водяною парою у полум'яному трубчастому паровому риформеру шляхом контактування з каталізатором парового риформінгу. Потім первинний конвертований газ подають у вторинний адіабатичний риформер, в якому частина водню та залишкові кількості вуглеводнів у газі частково окислюються повітрям або повітрям, збагаченим киснем, у присутності каталізатора вторинного риформінгу. З вторинного риформера неочищений синтез-газ, який містить водень, азот, монооксид вуглецю та діоксид вуглецю, які утворюються під час взаємодії вихідної сировини у вищевказаних реакціях риформінга з водяною парою, та азот вводять у газ шляхом додавання повітря на стадії вторинного риформінгу.

Недоліком процесу первинного та вторинного риформінга є порівняно високий об'єм вуглеводневої сировини та витрата палива для використання при нагріванні ендотермічного первинного парового риформінга та, як наслідок, значні викиди CO_2 . Продукт CO_2 , який уловлюється в процесі, може бути використаний для наступних процесів, таких як виробництво сечовини або для підвищення нафтовіддачі пласту.

Первинний та вторинний риформінг з водяною парою у великомасштабній установці для синтезу аміаку може бути замінено автотермічним риформінгом (ATR).

ATR включає часткове окислення з використанням кисню в реакції з природним газом до CO , CO_2 , H_2 , H_2O і вуглеводнів, та наступний паровий риформінг вуглеводню з утворенням неочищеного синтез-газу. Завдяки технології ATR, питоме споживання вуглеводнів можна дещо зменшити, а також зменшити викиди CO_2 .

У процесі ATR блок розділення повітря (ASU) постачає кисень для ATR і азот для синтезу аміаку.

Менше половини азоту, який переробляється в ASU, буде використовуватися для синтезу аміаку, оскільки ATR вимагає відносно більше кисню, ніж азоту, ніж співвідношення між киснем та азотом в атмосферному повітрі. Надлишок азоту можна розглядати як втрату енергії від ASU.

Останнім часом комбінування електролізу води для отримання водню та розділення повітря для виробництва азоту було передбачене для отримання газу для синтезу аміаку, принаймні, в патентній літературі. Отримані таким чином водень та азот об'єднують у стехіометричних співвідношеннях, щоб утворити синтез-газ для виробництва аміаку. Однак, проблема комбінування електролізу та розділення повітря полягає в тому, що кисень утворюється як побічний продукт як при електролізі, так і при розділенні повітря, який не використовується в синтезі аміаку, і може розглядатися як втрата енергії.

Представлений винахід ґрунтується на поєднанні процесу ATR з використанням кисню з електролізу води під час часткового окиснення вуглеводневої сировини в процесі ATR. Водень з електролізу може бути використаний для регулювання молярного співвідношення водень/азот в синтез-газі аміаку приблизно до стехіометричного співвідношення, необхідного для виробництва аміаку, а також для додаткового отримання синтез-газу.

У порівнянні зі способами попереднього рівня техніки, що використовують електроліз води для отримання водню і розподіл повітря для виробництва азоту, кисневий продукт електролізу води переважно використовується для часткового окиснення в автотермічному риформінгу, так що в способі відповідно до винаходу уникають дорогого і енергоємного ASU.

Таким чином, представлений винахід являє собою спосіб отримання синтез-газу аміаку, що включає стадії

- (a) отримання вуглеводневої сировини;
- (b) отримання окремого потоку водню та окремого потоку кисню шляхом електролізу води;
- (c) забезпечення технологічного повітря для використання в автотермічному риформінгу шляхом збагачення атмосферного повітря потоком кисню зі стадії (b);
- (d) автотермічний риформінг, щонайменше, частини вуглеводневої сировини із збагаченим киснем технологічним повітрям у потік технологічного газу, що включає водень, азот, окис вуглецю та двоокис вуглецю;
- (e) обробка потоку технологічного газу, виведеного зі стадії автотермічного риформінгу (d), в одній або більше реакціях зсуву водного газу;
- (f) видалення двоокису вуглецю з потоку технологічного газу, обробленого технологічним газом; та
- (g) очищення потоку технологічного газу зі стадії (f); та
- (h) отримання синтез-газу аміаку.

Потік технологічного газу залишає стадію автотермічного риформінгу при високій температурі від 950 до 1100 °С. Висока температура технологічного газу може переважно використовуватися в паровому риформінгу частини вуглеводневої сировини в риформінг-теплообміннику. В одному типі такого процесу вихідна сировина для вуглеводнів розділяється на два підпотоки, де один з підпотоків вводиться в етап автотермічний риформінгу, а інший з підпотоків вводиться в риформінг-теплообмінник і піддається риформінгу з водяною парою за допомогою непрямого теплообміну з гарячим технологічним потоком залишає етап автотермічний риформінгу. Реформований паром технологічний газ з риформінгу з теплообміном змішується з потоком технологічного газу з автотермічний риформінгу до того, як потік змішаного технологічного газу обробляється в реакціях конверсії водяного газу.

Таким чином, у варіанті здійснення винаходу спосіб включає додаткову стадію парового риформінгу частини вихідного вуглеводневої сировини в непрямому теплопередаючому взаємозв'язку з технологічним потоком, що залишає стадію автотермічного риформінгу (d), і змішування процесу риформінгу з теплообмінним паром газовий потік з автотермічним реформованим технологічним газовим потоком на стадії вище (e).

В іншому типі такого процесу паровий риформінг з теплообміном виконується послідовно з етапом автотермічний риформінгу. У процесі послідовного парового риформінгу з теплообміном всю вуглеводневу сировину проходить через риформінг-теплообмінник, де він нагрівається і частково перетворюється. Частково конвертовану сировину потім подають в автотермічний риформер, де відбувається остаточна конверсія. Гарячий технологічний потік з автотермічного риформера проходить через теплообмінний риформер в непрямому теплообмінному взаємодії з вуглеводневим сировиною і забезпечує необхідне тепло для реакції ендотермічного риформінгу з водяною парою.

Таким чином, в іншому варіанті здійснення винаходу спосіб включає додаткову стадію парового теплообміну, що реформує вуглеводневу сировину, в непрямий теплопередаючий зв'язок з технологічним потоком, що залишає етап (d) автотермічний риформінгу і пропускає теплообмінний пар реформованого вуглеводневої вихідної сировини, до кроку (d).

Азот в синтез-газі аміаку відбувається з атмосферного повітря, що вводиться в процес ATR. Оскільки ATR вимагає щодо більше кисню, ніж азоту, ніж молярне співвідношення між киснем і азотом в атмосферному повітрі, атмосферне повітря, що використовується в способі за цим винаходом, збагачується киснем в результаті електролізу води, щоб забезпечити технологічний повітря з вмістом кисню між 22 і 45 мол. %, Переважно 37 мол. %, Де з ATR можна отримати низький прослизання метану.

Молярне відношення водню до азоту в синтез-газі аміаку має становити 2,7-3,3. Необхідну молярне відношення зазвичай отримують шляхом регулювання кількості технологічного повітря, що вводиться в процес автотермічний риформінгу.

Іншим способом або додатковим способом регулювання молярного відношення водню до азоту в синтез-газі аміаку є введення потоку водню, отриманого при електролізі води, в очищений технологічний газ.

Потім потік водню буде вводиться в очищений технологічний газ, переважно поблизу всмоктування компресора синтез-газу для контуру аміаку.

Таким чином, у варіанті здійснення винаходу, щонайменше, частина потоку водню, отриманого на стадії (b), додають до потоку технологічного газу після стадії (g) в кількості, що забезпечує молярне відношення водню до азоту 2.7-3.3 в синтез-газі аміаку.

При використанні потоку водню з електролізу води для регулювання синтез-газу аміаку електроліз води переважно проводять при підвищеному тиску, відповідному тиску технологічного газу, що заощаджує енергію стиснення.

Очищення технологічного газу, отриманого на етапі автотермічний риформінгу і, необов'язково, на етапі парового риформінгу з теплообміном, переважно проводять, піддаючи технологічний газ однієї або декількох реакцій перетворення водяного газу з CO в для отримання більшої кількості водню і видалення CO₂ за допомогою хімічного впливу, і / або фізичне поглинання CO₂, як відомо в даній області.

Коли ASU не включений в підготовку синтез-газу аміаку, рідкий азот не доступний для видалення домішок з технологічного газу шляхом промивання рідким азотом, і використання рідкого азоту на стадії очищення менш здійсненне.

Промивання азотом на стадії очищення переважно можна замінити метануванням в способі відповідно до винаходу для видалення слідів оксидів вуглецю в технологічному газі.

Стадія очищення також може бути заснована на криогенних методах, таких як так званий процес "холодного боксу", який також можна використовувати для коригування молярного відношення N₂ / H₂ шляхом видалення надлишку N₂.

Спосіб відповідно до винаходу в значній мірі заснований на електролізі води, оскільки в цьому способі використовуються обидва продукти електролізу.

5 Перевага винаходу полягає в тому, що енергія для роботи електролізу води може бути відновлюваною енергією, що генерується вітряками, сонячними елементами, гідравлічної енергією або іншими поновлюваними джерелами енергії.

Таким чином, в кращому варіанті здійснення винаходу електроліз води наводиться в дію відновлюваною енергією.

Спосіб винаходу також може бути вигідно використаний для реконструкції та / або збільшення виробничої потужності існуючої установки синтезу аміаку на основі ATR.

10 Одним з основних переваг способу згідно з винаходом є значно підвищена ефективність електролізера майже на 30 % в порівнянні з ефективністю в процесах попереднього рівня техніки, що використовують виключно електроліз і поділ повітря, без ATR або вторинного риформінгу.

15 Заявлена ефективність комерціалізованих технологій електролізу води становить від 40 % до 60 %. Ефективність електролізу води визначається як нижня теплотворна здатність (LHV) виробленого водню, поділена на споживану електроенергію. Чи не виділяється енергія для виробленого кисню, так як у нього немає термодинамічної теплотворної здатності.

20 Синергія в поєднанні електролізу води в поєднанні з ATR або технологією вторинного риформінгу для виробництва синтез-газу аміаку призводить до загальної економії вуглеводневої сировини і палива для процесу часткового окислення і потреби в енергії для ASU, оскільки ASU відсутня у винахідницькому процесі.

У наведеній нижче таблиці 1 наведені ключові показники для аміачної установки потужністю 2200 млн. Тонн на добу для порівняння технологій синтез-газу для ATR з ASU і ATR в поєднанні з електролізом води без ASU.

25

Таблиця 1

Технологія для синтез-газу	Споживання природного газу, Нм ³ /год	Споживана потужність ASU, МВт	Потужність для електролізу, МВт	Об'єм викидів CO ₂ , Нм ³ /год
Загальноприйнята	74,528	0	0	91,075
ATR з ASU	65,506	30,3	0	79,700
ATR та електроліз води	53,819	0	205,7	65,953

30 У порівнянні зі способом, що використовують ATR та ASU, спосіб відповідно до винаходу при використанні потужності 205,7 МВт для електролізу води з ефективністю 60 % економія природного газу складає 129 МВт (LHV = 39771 кДж / Нм³) і 30,3 МВт, потужність для ASU. Загальна ефективність електролізу води збільшилася з 60 % до 77,4 %. Це майже збільшення на 30 %. Крім того, капітальні витрати на ASU були збережені. Оскільки споживання природного газу знижується на 22 %, а викиди CO₂ відповідно знижуються.

35 Конкретний варіант здійснення винаходу розкритий більш детально з посиланням на креслення, на яких фігура 1 являє собою спрощену блок-схему способу за представленим винаходом для отримання газу для синтезу аміаку з використанням електролізу води в поєднанні з ATR та паралельним риформінгу з теплообмінних паром.

40 У спрощеній блок-схемі, продемонстрованій на фігурі 1, спосіб виконується шляхом автотермічного риформінгу потоку вуглеводневої сировини 2, наприклад, природний газ (NG), змішаний з потоком пари 4 в автотермічному риформері (ATR) 6 та теплообмінному риформінгу (HTER) 8. HTER 8 працює паралельно з ATR 6, а частина потоку 2 обходить ATR 6 в потоці 3b і введений в HTER 8.

45 ATR 6 працює з збагаченим киснем повітрям. Кисень для збагачення повітря отримують електролізом води в водному електролізері (WE) 10, а потік кисню 7, що утворюється в WE 10, змішують з повітрям 5 в кількості, щоб отримати технологічний повітря 9 з вмістом кисню 37 мол.%. У ATR 6 частина природного газу 4 вводиться в потік 3a і піддається автотермічний риформінгу за допомогою відомого процесу автотермічний риформінгу. Гарячий потік 11 автотермічний риформінгу, що відводиться з ATR 6 при температурі близько 1000° С, пропускається через HTER 8 при непрямому теплообміні з природним газом, що подається в HTER 8 по лінії 3b, і забезпечує тепло для реакцій парового риформінгу в HTER 8. Загальна кількість потоку технологічного газу 13, підданого риформінгу з водяною парою і автотермічний риформінгу, що містить водень, азот, монооксид вуглецю і діоксид вуглецю, надходить в

50

установку 12 зміни водяного газу (WGS), і велика частина оксидів вуглецю в потоці 13 конвертується відомими реакціями WGS. до вуглекислого газу.

5 Двоокис вуглецю, що утворюється в результаті реакцій WGS і реакцій парового риформінгу, видаляється з потоку 15 обробленого газу, підданого конверсії водяного газу, в газорідному контакторі 14 шляхом абсорбції в N-Метилдіетаноламін (MDEA), як відомо в даній області техніки.

Остаточне очищення технологічного газового потоку 17, що відводиться з газорідного контактора 14, виконується шляхом метанування залишкових кількостей оксиду вуглецю в метанаторі 16 шляхом реакції оксиду вуглецю з метаном.

10 Молярне відношення азот/водень в потоці 19 очищеного технологічного газу з метанатора 16 доводять до приблизно 3 шляхом введення відповідної кількості водню, що утворився в WE 10, через потік 21 в потік 19.

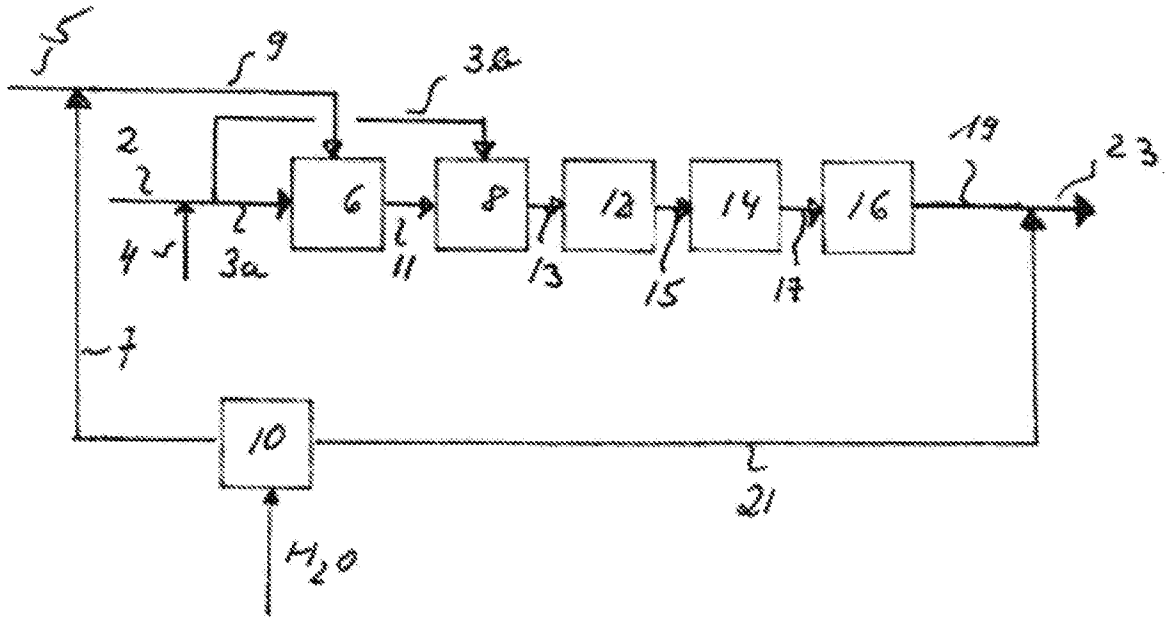
Приготований таким чином синтез-газ аміаку проходить по лінії 23 в компресор підживлювального газу (не показаний) і подається в контур синтезу аміаку (не показаний).

15

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб отримання газу для синтезу аміаку, що включає стадії:

- (a) забезпечення вуглеводневою сировиною;
- 20 (b) отримання окремого потоку водню та окремого потоку кисню шляхом електролізу води;
- (c) забезпечення технологічного повітря для використання в автотермічному риформінгу шляхом збагачення атмосферного повітря потоком кисню зі стадії (b);
- (d) автотермічний риформінг щонайменше частини вуглеводневої сировини із збагаченим киснем технологічним повітрям у потік технологічного газу, що містить водень, азот, монооксид
- 25 вуглецю та діоксид вуглецю;
- (e) обробка потоку технологічного газу, отриманого на стадії автотермічного риформінгу (d), в одній або більше реакціях конверсії водяного газу;
- (f) видалення діоксиду вуглецю з потоку технологічного газу, обробленого в результаті конверсії водяного газу; та
- 30 (g) очистка потоку технологічного газу зі стадії (f); та
- (h) отримання газу для синтезу аміаку, причому щонайменше частину потоку водню, отриманого на стадії (b), додають до потоку технологічного газу після стадії (g) в кількості, що забезпечує молярне співвідношення водню і азоту 2,7-3,3 в газі для синтезу аміаку.
- 35 2. Спосіб за п. 1, що включає додаткову стадію парового риформінгу частини вихідної вуглеводневої сировини у непряму теплообмінному зв'язку з технологічним потоком, що залишає стадію автотермічного риформінгу (d), та змішування потоку технологічного газу, що пройшов теплообмінний паровий риформінг, з потоком технологічного газу, що пройшов автотермічний риформінг вище за течією стадії (e).
- 40 3. Спосіб за п. 1, що включає додаткову стадію теплообмінного парового риформінгу вуглеводневої сировини в непряму теплообмінному зв'язку з технологічним потоком, що залишає стадію автотермічного риформінгу (d) та подання вуглеводневої вихідної сировини, що пройшла теплообмінний паровий риформінг, на стадію (d).
4. Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, в якому технологічне повітря містить від 22 до 45 мол. %, переважно 37 мол. % кисню.
- 45 5. Спосіб за будь-яким з пп. 1-4, в якому стадію (b) проводять під тиском.
6. Спосіб за будь-яким з пп. 1-5, в якому очищення потоку технологічного газу на стадії (f) виконують шляхом метанування.
7. Спосіб за будь-яким з пп. 1-6, в якому очищення потоку технологічного газу на стадії (f) виконують криогенним способом.
- 50 8. Спосіб за будь-яким з пп. 1-7, в якому електроліз води здійснюють за допомогою відновлюваної енергії.
9. Застосування способу за будь-яким з пп. 1-8 для модернізації та/або збільшення виробничої потужності існуючої установки для синтезу аміаку.



Фиг. 1