

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **039064**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.11.29

(51) Int. Cl. **C25B 1/00** (2006.01)
C25B 1/04 (2006.01)

(21) Номер заявки
202090927

(22) Дата подачи заявки
2018.10.01

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АММИАКА

(31) **РА 2017 00568**

(32) **2017.10.11**

(33) **DK**

(43) **2020.07.31**

(86) **РСТ/EP2018/076616**

(87) **WO 2019/072608 2019.04.18**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ХАЛЬДОР ТОПСЕЭ А/С (DK)

(72) Изобретатель:
Хансен Джон Бёгильд (DK)

(74) Представитель:
Квашнин В.П. (RU)

(56) John B. Hansen ET AL: "Solid Oxide Cell Enabled Ammonia Synthesis and Ammonia Based Power Production", NH3 Fuel Conference, Minneapolis, November 2, 2017 AIChE Annual Meeting, Topical Conference: NH3 Energy+, 1 October 2017 (2017-10-01), pages 1-18, XP055540987, NH3 Fuel Association Retrieved from the Internet: URL: <https://nh3fuelassociation.org/2017/10/01/solid-oxide-cell-enabled-ammonia-synthesis-and-ammonia-based-power-production/> [retrieved on 2019-01-11] the whole document
US-A1-2008311022
CN-A-106185984

(57) В способе получения синтез-газа для производства аммиака посредством электролиза, включающем введение смеси пара и сжатого воздуха в первую из ряда электролитических установок и направление выпускаемого продукта из одной электролитической установки во впуск следующей электролитической установки вместе с воздухом, электролитические установки эксплуатируют в эндотермическом режиме и азотный компонент синтез-газа получают посредством сжигания водорода, производимого электролизом пара, при помощи воздуха внутри или между электролитических установок. Электролитические установки предпочтительно представляют собой пакеты твердооксидных электролитических ячеек (ТОЭЯ).

B1

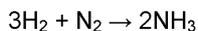
039064

039064

B1

Настоящее изобретение относится к новому способу получения синтез-газа для производства аммиака. Согласно конкретному варианту осуществления способа синтез-газ получают с применением пакетов твердооксидных электролитических ячеек (ТОЭЯ).

На типичной установке для производства аммиака сначала превращают десульфуризованный газообразный углеводород, такой как природный газ (т.е. метан), или сжиженный нефтяной газ (СНГ), такой как пропан и бутан, или бензинолигроиновую фракцию в газообразный водород посредством парового риформинга. Водород затем соединяют с азотом в процессе Габера-Боша, получая аммиак.



Таким образом, для синтеза аммиака (NH_3) требуется синтез-газ (сингаз), содержащий водород (H_2) и азот (N_2) в подходящем молярном соотношении, составляющем приблизительно 3:1.

Аммиак представляет собой один из наиболее широко производимых химических продуктов, и его получают прямым синтезом с применением газообразных водорода и азота в качестве реагентов без каких-либо предшественников или побочных продуктов. В своем газообразном состоянии азот является доступным, главным образом, в форме N_2 , и его обычно получают посредством отделения от атмосферного воздуха. Производство водорода (H_2) пока остается проблематичным, и для промышленного синтеза аммиака его наиболее часто получают посредством парового риформинга метана (ПРМ) с применением природного газа. Кроме того, когда воздух используют в процессах риформинга, также вводят и N_2 , таким образом делая избыточной необходимость установки разделения воздуха, но необходим процесс очистки в целях удаления кислородсодержащих веществ, таких как O_2 , CO , CO_2 и H_2O , чтобы предотвратить отравление катализаторов в колонне синтеза аммиака. Диоксид углерода представляет собой продукт ПРМ, и его можно отделять и извлекать внутри установки. Таким образом, производство водорода представляет собой критический процесс в синтезе аммиака, и устойчивое производство аммиака является желательным в целях сокращения расходов первичного источника, такого как природный газ, и предотвращения выбросов CO_2 из процесса.

Основная идея, предшествующая настоящему изобретению, заключается в том, чтобы получать синтез-газ для производства аммиака посредством электролиза, например, в пакетах ТОЭЯ, без необходимости применения разделения воздуха. Разумеется, ТОЭЯ можно использовать для получения необходимого водорода, но тогда потребуется отдельное устройство для разделения воздуха. Такие устройства, в частности маломасштабные, являются дорогостоящими. Следующая идея заключается в том, чтобы выжигать воздух внутри электролитической установки, такой как пакет ТОЭЯ, или между установками и использовать, главным образом, способность установки отделять кислород от водорода.

Таким образом, настоящее изобретение предлагает способ получения синтез-газа для производства аммиака посредством электролиза предпочтительно с применением пакетов ТОЭЯ. В этом способе исключено любое применение устройства для разделения воздуха (криогенного устройства, адсорбционного устройства с перемежающимся давлением или другого устройства) за счет использования преимущественной способности эксплуатации в эндотермическом режиме, и этот способ обеспечивает необходимый азот посредством сжигания водорода, производимого электролизом пара, при помощи воздуха. Согласно предпочтительному варианту осуществления, в котором использованы пакеты ТОЭЯ, сжигание водорода может происходить внутри пакетов или между отдельными пакетами.

Более конкретно, настоящее изобретение относится к способу получения синтез-газа для производства аммиака посредством электролиза, причем вышеупомянутый способ включает следующие стадии: введение смеси пара и сжатого воздуха в электролитическую установку или в первую из ряда электролитических установок и направление выпускаемого продукта из одной электролитической установки во впуск следующей электролитической установки либо вместе с воздухом, добавляемым после каждой электролитической установки, либо с добавлением воздуха только после заключительной электролитической установки, причем электролитические установки эксплуатируют в термонеutralном или эндотермическом режиме, и азотный компонент синтез-газа получают посредством сжигания водорода, производимого электролизом пара, при помощи воздуха внутри или между электролитических установок.

Особенность добавления воздуха только до и после электролитической установки (электролитических установок) приводит к незначительному увеличению расхода энергии, но, с другой стороны, осуществление способа значительно упрощается, и при этом возможно исключение разделения воздуха.

Электролитические установки предпочтительно представляют собой пакеты ТОЭЯ. Когда пакеты ТОЭЯ используют в качестве электролитических установок, эксплуатационное напряжение пакетов предпочтительно ниже, чем так называемое термонеutralное напряжение, которое представляет собой минимальное термодинамическое напряжение, при котором будет работать идеально изолированная электролитическая установка, если отсутствует чистый приток или отток тепла. Сжигание водорода, производимого посредством электролиза пара, при помощи воздуха может быть осуществлено внутри пакетов ТОЭЯ или между отдельными пакетами ТОЭЯ.

Согласно предпочтительному варианту осуществления используемый пар представляет собой пар из контур синтеза аммиака, который смешивают с рециркулирующим синтез-газом для производства аммиака.

Эксплуатационное напряжение пакетов ниже термонейтрального напряжения означает, что температура в адиабатическом пакете будет уменьшаться. Температура на впуске в следующий пакет затем снова увеличивается посредством сжигания части образующегося водорода в воздухе, обеспечивая таким образом азот, требуемый для реакции синтеза аммиака, которая осуществляется в отдельном контуре синтеза.

Хорошо известно, что водород, требуемый для синтеза аммиака, может быть получен электролитически, например посредством электролиза воды, который действительно осуществляется в промышленном масштабе.

Азот, требуемый для синтеза аммиака, в таком случае получают посредством разделения воздуха, применяя криогенное устройство, адсорбционное устройство с перемежающимся давлением или мембраны. Для таких отдельных установок разделения воздуха требуются значительные капитальные расходы, а также регулярное обслуживание в случае адсорбционных устройств с перемежающимся давлением или мембран. Настоящее изобретение устраняет указанные проблемы.

Получение синтез-газа для производства аммиака посредством электролиза описано в различных патентах и патентных заявках. Таким образом, способ анодного электрохимического синтеза газообразного аммиака описан в документе US 2006/0049063. Способ включает помещение электролита между анодом и катодом, окисление присутствующих в электролите отрицательно заряженных азотсодержащих частиц и отрицательно заряженных водородсодержащих частиц на аноде с образованием адсорбированных частиц азота и частиц водорода, соответственно, и реакцию адсорбированных частиц азота и частиц водорода с образованием аммиака.

Согласно документу US 2012/0241328 аммиак синтезируют с применением электрохимических и неэлектрохимических реакций. Электрохимические реакции происходят в электролитической ячейке, содержащей проводящую ионы лития мембрану, которая разделяет электрохимическую ячейку на анолитный отсек и католитный отсек, причем последний содержит пористый катод, тесно связанный с проводящей ионы лития мембраной.

В документе WO 2008/154257 раскрыт способ производства аммиака, который включает производство азота посредством сжигания потока водорода, смешанного с воздухом. Водород, используемый для получения азота в процессе сжигания для производства аммиака, может быть получен посредством электролиза воды. Водород, получаемый посредством электролиза воды, также может реагировать с азотом для получения аммиака.

До настоящего времени незначительное внимание уделялось производству аммиака с применением синтез-газа, получаемого посредством электролиза, в частности получаемого с применением пакетов ТОЭЯ. Недавно были описаны конструкция и анализ системы для экологичного производства аммиака с применением электричества из возобновляемых источников энергии (Applied Energy 192 (2017), 466-476). Согласно этой концепции твердооксидный электролиз (ТОЭ) для производства водорода сочетается с улучшенным реактором Габера-Боша, и присутствует установка разделения воздуха для получения чистого азота. Отмечено, что производство аммиака с нулевым выбросом CO₂ может быть осуществлено с уменьшением подводимой мощности на 40% по сравнению с эквивалентными установками.

Гибкая концепция синтеза аммиака из периодически производимого H₂ описана (Chem. Ing. Tech. 86, No. 5 (2014), 649-657) и сопоставлена с широко обсуждаемыми концепциями преобразования энергии в газ на техническом и экономическом уровне.

Описан электролитический синтез аммиака в расплавленных солях при атмосферном давлении (J. Am. Chem. Soc. 125, No. 2 (2003), 334-335), в котором использован новый электрохимический способ с высоким коэффициентом полезного действия по току и меньшей температурой, чем в процессе Габера-Боша. В этом способе нитрид-ион (N³⁻), получаемый посредством восстановления газообразного азота на катоде, подвергается анодному окислению и реагирует с водородом с получением аммиака на аноде.

В статье Frattini et al. (Renewable Energy 99 (2016), 472-482) описан системный подход в энергетической оценке различных возобновляемых источников энергии, интегрированных в установках для производства аммиака. Воздействие трех различных стратегий интеграции возобновляемых источников энергии и устойчивости к увеличению масштаба в процессе синтеза аммиака было исследовано с применением термодинамического моделирования. Для полной оценки преимуществ системы в целом были рассмотрены баланс установки, применение дополнительных блоков и эквивалентные выбросы парниковых газов.

В статье Pfromm (J. Renewable Sustainable Energy 9 (2017), 034702) описаны и кратко охарактеризованы современный уровень техники и, в частности, возобновившийся интерес к производству аммиака без ископаемых источников, а также возможные альтернативы процессу Габера-Боша.

Наконец, в статье Wang et al. (AIChE Journal 63 No. 5 (2017), 1620-1637) рассмотрена система аккумуляции энергии на основе аммиака с применением сжатого обратимого твердооксидного топливного элемента (О-ТОТЭ) для преобразования энергии в сочетании с внешним синтезом аммиака и процессами разложения, а также паровой энергетический цикл. Для работы топливного элемента использован чистый кислород, получаемый в качестве побочного продукта при электрохимическом разложении воды.

Настоящее изобретение описано более подробно в следующем примере со ссылкой на прилагаемую

фигуру, представляющую схему одного конкретного варианта осуществления.

Пример.

Перегретый пар (1) при температуре 400°C и манометрическом давлении 40 бар, производимый в контуре (2) синтеза аммиака и в электролитической установке ТОЭЯ, состоящей из восьми идентичных пакетов ТОЭЯ (под номерами от 1 до 8), смешивают с рециркулирующим синтез-газом (3) для производства аммиака, который представляет собой смесь водорода и азота, предпочтительно в стехиометрическом соотношении 3:1. Смесь направляют через первый (А) и второй (В) теплообменник входящего и выходящего потоков, где осуществляется теплообмен с участием газа, выходящего с катодной (топливной) стороны пакетов ТОЭЯ и с анодной (кислородной) стороны пакетов ТОЭЯ, соответственно. Сжатый воздух (4) при манометрическом давлении 40 бар затем добавляют в установку каталитического сжигания (не представленную на чертеже), и температура увеличивается до 785°C на впуске в первый пакет ТОЭЯ. Пакет эксплуатируют при напряжении 1175 мВ на ячейку, получая в результате падение температуры до 692°C на выпуске пакета. Сжатый воздух добавляют в выходящий поток из первого пакета ТОЭЯ в таком количестве, что получаемая в результате температура на впуске второго пакета ТОЭЯ составляет 785°C. Второй пакет эксплуатируют при напряжении 1196 мВ на ячейку, получая в результате температуру на выпуске, составляющую 722°C. Это добавление воздуха повторяют пять раз между пакетами (полное число пакетов ТОЭЯ равно восьми).

После теплообмена с поступающим паром и рециркулирующим газом в первом теплообменнике (А) дополнительный воздух добавляют таким образом, что конечный газ по своему составу представляет собой стехиометрический синтез-газ для производства аммиака, и покрывается потребность в паре для установки ТОЭЯ. Дополнительный пар, который дополняет пар, производимый в контуре синтеза аммиака, получают посредством охлаждения газа после конечной точки добавления воздуха.

Наконец, непреобразованный пар конденсируют в холодильнике (С) и газ разделяют на два потока: один поток (3) повторно сжимают и возвращают на впуск установки ТОЭЯ, в то время как другой поток (5) дополнительно сжимают и высушивают, а затем направляют в контур синтеза аммиака.

Чтобы предотвратить отравление катализатора в контуре синтеза аммиака, необходимо количественно удалять CO_2 из используемого воздуха. Это может быть осуществлено известными физическими или химическими способами удаления CO_2 и/или посредством метанирования CO_2 и CO , которые будут образовываться в установке ТОЭЯ, в реакторе метанирования перед пропуском сингаза (5) в контур синтеза.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения синтез-газа для производства аммиака посредством электролиза, причем вышеупомянутый способ включает следующие стадии:

введение смеси пара и сжатого воздуха в электролитическую установку или в первую из ряда электролитических установок и

направление выпускаемого продукта из одной электролитической установки во впуск следующей электролитической установки либо вместе с воздухом, добавляемым после каждой электролитической установки, либо только с добавлением воздуха после заключительной электролитической установки,

причем электролитические установки эксплуатируют в термонейтральном или эндотермическом режиме и азотный компонент синтез-газа обеспечивают посредством сжигания водорода, производимого электролизом пара, при помощи воздуха внутри или между электролитическими установками.

2. Способ по п.1, в котором воздух добавляют только до и после электролитической установки (электролитических установок).

3. Способ по п.1 или 2, в котором электролитическая установка (электролитические установки) представляет(ют) собой пакеты твердооксидных электролитических ячеек (ТОЭЯ).

4. Способ по п.2, в котором эксплуатационное напряжение пакетов ниже, чем так называемое термонейтральное напряжение.

5. Способ по п.3 или 4, в котором сжигание водорода, производимого посредством электролиза пара, при помощи воздуха осуществляют внутри пакетов ТОЭЯ или между отдельными пакетами ТОЭЯ.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором используемый пар представляет собой пар из контура синтеза аммиака.

7. Способ по п.6, в котором пар смешивают с рециркулирующим синтез-газом.

