

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 039782

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.03.14

(21) Номер заявки
202090324

(22) Дата подачи заявки
2018.07.11

(51) Int. Cl. C01B 3/02 (2006.01)
C01B 3/38 (2006.01)
C01C 1/04 (2006.01)
C01B 13/02 (2006.01)
C25B 1/04 (2006.01)
C01B 3/48 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АММИАКА

(31) РА 2017 00425

(32) 2017.07.25

(33) DK

(43) 2020.05.31

(86) PCT/EP2018/068802

(87) WO 2019/020376 2019.01.31

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

(72) Изобретатель:
Хан Пат А., Крёль Енсен Аннеттэ Е.
(DK)

(74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY)

(56) US-A1-2009165459
US-A1-2015014596
US-A1-2012100062
US-A-4197281

(57) Способ получения синтез-газа для производства аммиака путем сочетания процесса АТР или процесса вторичного риформинга с использованием кислорода из воздухоразделительной установки и электролиза воды.

B1

039782

039782

B1

Настоящее изобретение относится к получению синтез-газа для производства аммиака. В частности, изобретение предусматривает сочетание разделения воздуха, электролиза воды и частичного окисления газообразного углеводородного сырья при получении водород- и азотсодержащего синтез-газа для производства аммиака.

Традиционный способ получения синтез-газа для производства аммиака заключается в эндотермическом паровом риформинге углеводородного сырья, которое может представлять собой природный газ или высшие углеводороды, в трубчатом паровом риформере с огневым подогревом путем контактирования с катализатором парового риформинга. Затем газ, прошедший первичный риформинг, подают во вторичный адиабатический риформер, где происходит частичное окисление части водорода и остаточных количеств углеводородов в газе воздухом или кислородом, обогащенным воздухом, в присутствии катализатора вторичного риформинга. Из вторичного риформера отводят неочищенный синтез-газ, содержащий водород, азот, монооксид углерода и диоксид углерода, образовавшийся в ходе вышеуказанных реакций парового риформинга сырья, и азот, который поступает в газ при добавлении воздуха на стадии вторичного риформинга.

Недостатком процесса первичного и вторичного риформинга является относительно высокое потребление топлива при огневом нагреве первичного парового риформинга, что приводит к выбросу больших количеств CO_2 . CO_2 , полученный в ходе процесса, может быть использован на последующих этапах процесса, таких как производство мочевины или повышение нефтеотдачи.

Первичный и вторичный паровой риформинг в полномасштабной установке синтеза аммиака может быть заменен автотермическим риформингом (АТР).

Тем не менее, первичный и вторичный паровой риформинг все еще часто используют в промышленности, в частности на существующих установках риформинга.

АТР включает частичное окисление с использованием кислорода в ходе реакции с природным газом с получением CO , CO_2 , H_2 , H_2O и углеводорода, а затем паровой риформинг углеводорода с образованием неочищенного синтез-газа. При применении технологии АТР можно немного снизить удельное потребление углеводородов, а также выброс CO_2 .

В процессе автотермического риформинга кислород для АТР и азот для синтеза аммиака обеспечивается с помощью воздухоразделительной установки (ВРУ).

Для синтеза аммиака используют менее половины азота, вырабатываемого в ВРУ, так как необходимое для АТР отношение кислорода к азоту больше, чем отношение кислорода к азоту в атмосферном воздухе. Избыток азота может рассматриваться как энергопотеря из ВРУ.

В последнее время для получения синтез-газа для производства аммиака, по меньшей мере, в патентной литературе изучается возможность использования сочетания электролиза воды для получения водорода и разделения воздуха для получения азота. Полученные таким образом водород и азот смешивают в стехиометрических отношениях с образованием синтез-газа для производства аммиака. Однако проблема с сочетанием электролиза и разделения воздуха заключается в том, что кислород образуется в качестве побочного продукта как при электролизе, так и при разделении воздуха, что бесполезно при синтезе аммиака и может рассматриваться как энергопотеря.

Настоящее изобретение основано на сочетании процесса АТР или процесса вторичного риформинга с использованием кислорода из воздухоразделительной установки и электролиза воды для получения синтез-газа для производства аммиака.

Таким образом, настоящее изобретение относится к способу получения синтез-газа для производства аммиака, включающему следующие этапы:

- (a) предоставление газообразного углеводородного сырья;
- (b) сепарация атмосферного воздуха на отдельный кислородсодержащий поток и отдельный азотсодержащий поток;
- (c) получение отдельного водородсодержащего потока и отдельного кислородсодержащего потока путем электролиза воды;
- (d) автотермический или вторичный риформинг по меньшей мере части газообразного углеводородного сырья с использованием кислородсодержащего потока, полученного путем сепарации атмосферного воздуха на этапе (b), и кислородсодержащего потока, полученного путем электролиза воды на этапе (c), с получением технологического газа, содержащего водород, монооксид углерода и диоксид углерода;
- (e) обработка технологического газа, который отводят с указанного этапа (d) автотермического или вторичного риформинга, в ходе одной или нескольких реакций сдвига водяного газа;
- (f) удаление диоксида углерода из технологического газа, прошедшего обработку путем сдвига водяного газа;
- (g) очистка технологического газа, полученного на этапе (f), с получением очищенного потока водорода; и
- (h) подача азотсодержащего потока, полученного путем сепарации атмосферного воздуха на этапе (b), в очищенный поток водорода в количестве, достаточном для того, чтобы молярное отношение водорода к азоту в газовом потоке смешанного водорода и азота составляло 2,7-3,3, с получением синтез-газа

для производства аммиака.

Очистка технологического газа, полученного на стадии автотермического риформинга, может быть осуществлена путем реакции сдвига водяного газа с получением CO_2 из CO для производства большего количества водорода и удаления CO_2 с помощью жидкого растворителя, богатого карбонатом калия или амином и, таким образом, селективного поглощения диоксида углерода в жидком растворителе, которое известно из уровня техники.

По сравнению со способами, известными из уровня техники, в настоящем изобретении для частичного окисления в автотермическом риформинге или вторичном риформинге предпочтительно используют электролиз воды для получения водорода, воздухоразделение для получения азота и кислородный продукт, полученный в результате электролиза воды и воздухоразделения, что приводит к уменьшению масштабов ВРУ, которая является затратной и энергоемкой установкой и способом. Для минимизации потерь энергии в ВРУ масштаб ВРУ может быть уменьшен до уровня, при котором образуется лишь то количество азота, которое необходимо для синтеза аммиака. Когда стехиометрическое отношение водорода и азота для синтеза аммиака получают путем автотермического риформинга или вторичного риформинга и электролиза воды, можно уменьшить масштаб ВРУ до минимума, и, таким образом, не будет отводиться избыток азота.

Тем не менее, в зависимости от имеющегося количества энергии для электролиза воды и эффективности электролиза воды, конструкция ВРУ может быть изменена таким образом, чтобы получить избыток кислорода для замены части углеводородного сырья водородом, образующимся при электролизе воды.

Еще одним преимуществом изобретения является то, что энергия для работы установки для электролиза и ВРУ может быть энергией, полученной из возобновляемых источников, вырабатываемой ветрогенераторами, солнечными батареями, может быть гидравлической энергией или может быть получена из других возобновляемых источников.

Таким образом, в соответствии с предпочтительным вариантом осуществления изобретения электроэнергию для электролиза воды и сепарации воздуха получают из возобновляемых источников.

Способ разделения воздуха, используемый в способе по настоящему изобретению, предпочтительно представляет собой фракционную перегонку в криогенной установке разделения воздуха с получением азота и кислорода. В качестве альтернативы, могут быть использованы другие способы, такие как мембранная сепарация, адсорбция при переменном давлении (PSA) и вакуумная адсорбция при переменном давлении (VPSA).

Преимущество использования криогенного разделения воздуха состоит в том, что часть отделенного азота находится в жидкой форме. Жидкий азот предпочтительно используют на этапе (g) в установке для промывки азотом для удаления побочных продуктов метана, аргона и монооксида углерода с этапа риформинга.

После промывки жидким азотом синтез-газ аммиака практически не будет содержать инертных компонентов и может быть более эффективно использован при синтезе аммиака, так как при этом может не использоваться продувочный газ.

Одним из основных преимуществ способа в соответствии с изобретением является значительное повышение эффективности установки электролиза почти на 50% по сравнению с эффективностью в способах, известных из уровня техники, где используют исключительно электролиз и разделение воздуха, без автотермического или вторичного риформинга.

Известная эффективность коммерческих технологий электролиза воды находится в диапазоне 40-60%. Эффективность электролиза воды определяется как частное при делении нижней теплотворной способности (НТС) полученного водорода на потребляемую электроэнергию. Теплотворная способность полученного кислорода не учитывается, так как он не имеет термодинамической теплотворной способности.

Синергический эффект от сочетания электролиза воды и технологии автотермического или вторичного риформинга для получения синтез-газа для производства аммиака обеспечивает общую экономию углеводородного сырья и топлива для процесса частичного окисления и сокращение энергопотребления в ВРУ из-за уменьшения ее масштаба.

В таблице ниже приведены ключевые показатели для аммиачной установки производительностью 2200 м³/сут. для сравнения технологий получения синтез-газа: АТР с использованием ВРУ и АТР с использованием ВРУ в сочетании с электролизом воды.

Технология получения синтез-газа	Потребление природного газа, $\text{нм}^3/\text{ч}$.	Энергопотребление ВРУ, МВт	Энергия для электролиза, МВт	Выброс CO_2 , $\text{нм}^3/\text{ч}$.
АТР с использованием ВРУ	65,506	30.3	0	79,700
АТР с использованием ВРУ и электролиза воды	53,807	12.9	195.3	65,470

С помощью способа по настоящему изобретению при использовании 195,3 МВт для электролиза воды с эффективностью 50% экономия природного газа составляет 129 МВт ($\text{НТС}=39771 \text{ кДж/нм}^3$) и 12,9 МВт энергии для ВРУ. Общая эффективность электролиза воды затем увеличилась с 50 до 72,6%. Это составляет повышение на 50%.

Поскольку потребление природного газа снижается на 22%, выброс CO_2 снижается соответственно.

При использовании способа по настоящему изобретению для модернизации или увеличения производительности АТР или установок для получения синтез-газа для производства аммиака на основе первичного и вторичного риформинга обеспечиваются дополнительные преимущества, состоящие в снижении удельного потребления углеводородного сырья и, следовательно, снижении количеств вырабатываемого CO_2 . Как известно из уровня техники, на более ранних этапах способа должно осуществляться удаление CO_2 из синтез-газа для производства аммиака путем промывки кислым газом с раствором аминов или карбоната калия. Такой способ является затратным; таким образом, уменьшение количества CO_2 в неочищенном синтез-газе для производства аммиака приводит к снижению общих производственных издержек.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения синтез-газа для производства аммиака, включающий следующие этапы:

- (a) подача газообразного углеводородного сырья;
- (b) сепарация атмосферного воздуха на отдельный кислородсодержащий поток и отдельный азотсодержащий поток;
- (c) получение отдельного водородсодержащего потока и отдельного кислородсодержащего потока путем электролиза воды;
- (d) автотермический или вторичный риформинг по меньшей мере части газообразного углеводородного сырья с использованием кислородсодержащего потока, полученного путем сепарации атмосферного воздуха на этапе (b), и кислородсодержащего потока, полученного путем электролиза воды на этапе (c), с получением технологического газа, содержащего водород, монооксид углерода и диоксид углерода;
- (e) обработка технологического газа, отведенного с указанного этапа (d) автотермического или вторичного риформинга, в ходе одной или нескольких реакций сдвига водяного газа;
- (f) удаление диоксида углерода из технологического газа, прошедшего обработку путем сдвига водяного газа;
- (g) очистка технологического газа, полученного на этапе (f), с получением очищенного потока водорода; и
- (h) подача азотсодержащего потока, полученного путем сепарации атмосферного воздуха на этапе (b), в очищенный поток водорода в количестве, достаточном для того, чтобы молярное отношение водорода к азоту в газовом потоке смешанного водорода и азота составляло 2,7-3,3, с получением синтез-газа для производства аммиака.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что электроэнергию для сепарации воздуха на этапе (b) и электролиза воды получают из возобновляемых источников.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что очищенный поток водорода на этапе (g) получают путем промывки жидким азотом.

4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что сепарацию атмосферного воздуха на этапе (b) осуществляют путем криогенной сепарации.

5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что по меньшей мере часть водородсодержащего потока, полученного на этапе (c), добавляют к очищенному водородному потоку на этапе (h).

6. Применение способа по любому из пп.1-5 для модернизации существующей установки для получения синтез-газа для производства аммиака на основе АТР или вторичного риформинга.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2