

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 040478

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.06.08

(21) Номер заявки
202090343

(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; РА 2017 00522; РА 2018
00237

(32) 2017.07.25; 2017.09.25; 2018.05.28

(33) DK

(43) 2020.05.31

(86) PCT/EP2018/068808

(87) WO 2019/020378 2019.01.31

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

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

(74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY)

(56) US-A1-2004028595
US-A1-2009165459
US-A1-2004063798
US-A1-2009314994
CN-A-101892492
US-A1-2012100062

(57) Способ получения синтез-газа для производства аммиака на основе сочетания автотермического риформинга и электролиза воды.

040478
B1

040478
B1

040478

B1

Настоящее изобретение относится к получению синтез-газа для производства аммиака. В частности, изобретение предусматривает сочетание электролиза воды и автотермического риформинга 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).

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 обычном процессе автотермического риформинга кислород для АТР, а также азот для синтеза аммиака поступают из 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 с использованием кислорода, полученного путем электролиза воды при частичном окислении углеводородного сырья в АТР. Водород, полученный в ходе электролиза, может быть использован для регулирования молярного отношения водород/азот в синтез-газе для производства аммиака приблизительно до стехиометрического отношения, необходимого для производства аммиака, а также для получения дополнительных количеств синтез-газа.

По сравнению со способами, известными из уровня техники, в которых используют электролиз воды для получения водорода и воздухоразделение для получения азота, для частичного окисления в автотермическом риформере предпочтительно используют кислородный продукт, полученный в результате электролиза воды, таким образом, отпадает необходимость в использовании дорогой и энергоемкой воздухоразделительной установки.

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

- (a) предоставление углеводородного сырья;
- (b) приготовление отдельного потока водорода и отдельного потока кислорода путем электролиза воды;
- (c) предоставление технологического воздуха для применения в автотермическом риформинге путем обогащения атмосферного воздуха с использованием потока кислорода с этапа (b);
- (d) автотермический риформинг, по меньшей мере, части углеводородного сырья с использованием обогащенного кислородом технологического воздуха, с получением потока технологического газа, содержащего водород, азот, монооксид углерода и диоксид углерода;
- (e) обработку потока технологического газа, полученного на этапе (d) автотермического риформинга, в ходе одной или более реакций сдвига водяного газа;
- (f) удаление диоксида углерода из потока технологического газа, обработанного в ходе реакции сдвига водяного газа; и
- (g) очистку потока технологического газа с этапа (f), и
- (h) получение синтез-газа для производства аммиака.

Поток технологического газа покидает этап автотермического риформинга при высокой температуре в диапазоне 950-1100°C. Высокая температура технологического газа может быть предпочтительно использована при паровом риформинге части углеводородного сырья в теплообменном риформере. В одном типе такого процесса углеводородное сырье разделяют на два подпотока, при этом один из подпотоков подают на этап автотермического риформинга, а другой подпоток подают в теплообменный риформер, и осуществляют его паровой риформинг посредством косвенного теплообмена с горячим технологическим потоком, который покидает этап автотермического риформинга. Технологический газ, прошедший паровой риформинг, поступающий с этапа теплообменного риформинга, смешивают с потоком технологического газа, прошедшего этап автотермического риформинга перед тем, как поток смешанного технологического газа обрабатывают в реакциях сдвига водяного газа.

Таким образом, в соответствии с одним вариантом осуществления изобретения способ включает дополнительный этап парового риформинга части углеводородного сырья при косвенном теплообмене с технологическим потоком, покидающим этап (d) автотермического риформинга, и смешивании потока технологического газа, прошедшего теплообменный паровой риформинг, с потоком технологического газа, прошедшим этап автотермического риформинга по ходу процесса перед этапом (e).

В другом типе такого процесса этап теплообменного парового риформинга осуществляют последовательно с этапом автотермического риформинга. Когда этап теплообменного парового риформинга осуществляют последовательно, все углеводородное сырье проходит через теплообменный риформер, где происходит нагревание и частичная конверсия углеводородного сырья. Сырье, прошедшее частичную конверсию, затем подают в автотермический риформер, где происходит окончательная конверсия. Горячий технологический поток из автотермического риформера проходит через теплообменный риформер при косвенном теплообмене с углеводородным сырьем и обеспечивает необходимое тепло для эндотермической реакции парового риформинга.

Таким образом, в соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения способ включает дополнительный этап теплообменного парового риформинга углеводородного сырья при косвенном теплообмене с технологическим потоком, покидающим этап (d) автотермического риформинга, и подаче углеводородного сырья, прошедшего теплообменный паровой риформинг, на этап (d).

Азот в синтез-газе для производства аммиака получают из атмосферного воздуха, который подают в процесс АТР. Поскольку для АТР требуется большее отношение кислорода к азоту по сравнению с молярным отношением кислорода и азота в атмосферном воздухе, атмосферный воздух, который используют в способе по настоящему изобретению, обогащают кислородом, полученным путем электролиза воды, для получения технологического воздуха с содержанием кислорода в диапазоне 22-45 мол.%, предпочтительно 37 мол.%, при этом в АТР может обеспечиваться более низкий уровень проскока метана.

Молярное отношение водорода к азоту в синтез-газе для производства аммиака должно составлять 2,7-3,3. Необходимое молярное отношение, как правило, обеспечивается путем регулирования количества технологического воздуха, который подают в процесс автотермического риформинга.

Другим или дополнительным способом регулирования молярного отношения водорода к азоту в синтез-газе для производства аммиака является подача потока водорода, полученного путем электролиза воды, в очищенный технологический газ.

Поток водорода будет подаваться в очищенный технологический газ предпочтительно вблизи от точки забора компрессора синтез-газа для контура аммиака.

Таким образом, в соответствии с одним вариантом осуществления изобретения, по меньшей мере, часть потока водорода, полученного на этапе (b), добавляют в поток технологического газа после этапа (g) в количестве, достаточном для того, чтобы молярное отношение водорода к азоту в синтез-газе для производства аммиака составляло 2,7-3,3.

При использовании потока водорода, полученного путем электролиза воды, для регулирования состава синтез-газа для производства аммиака электролиз воды предпочтительно осуществляют при повышенном давлении, соответствующем давлению технологического газа, что экономит энергию сжатия.

Очистку технологического газа, полученного на этапе автотермического риформинга и, при необходимости, на этапе теплообменного парового риформинга, предпочтительно осуществляют подвергая технологический газ одной или нескольким реакциям сдвига водяного газа с получением CO_2 из CO для производства большего количества водорода и удаления CO_2 с помощью способов химической и/или физической абсорбции CO_2 , как известно из уровня техники.

Когда ВРУ не используют при получении синтез-газа для производства аммиака, жидкий азот для удаления примесей из технологического газа на этапе очистки является менее целесообразным.

В соответствии со способом по настоящему изобретению промывка азотом на этапе очистки предпочтительно может быть заменена метанированием для удаления следовых количеств оксидов углерода в технологическом газе.

Этап очистки также может быть основан на криогенных методах, как, например, так называемый cold-box-процесс ("холодный ящик"), который также может быть использован для регулирования молярного отношения N_2/H_2 путем удаления избыточного N_2 .

Способ по изобретению в значительной степени основан на электролизе воды, поскольку в этом способе используют оба продукта электролиза.

Преимуществом изобретения является то, что энергия для работы установки электролиза 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 получают из возобновляемых источников.

Способ по изобретению может также предпочтительно применяться для модернизации и/или увеличения производительности существующей установки для получения синтез-газа для производства аммиака на основе АТР.

Одним из основных преимуществ способа в соответствии с изобретением является значительное повышение эффективности установки электролиза почти на 30% 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 АТР 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 того, что в способе по изобретению ВРУ не используют.

В таблице ниже приведены ключевые показатели для установки синтеза аммиака производительностью 2200 метр. т/сут для сравнения технологий получения синтез-газа: АТР с использованием ВРУ и АТР в сочетании с электролизом воды, без ВРУ.

Технология получения синтез-газа	Потребление природного газа, $\text{нм}^3/\text{ч}$.	Энергопотребление ВРУ, МВт	Энергия для электролиза, МВт	Выброс CO_2 , $\text{нм}^3/\text{ч}$.
Обычная технология	74,528	0	0	91,075
АТР с использованием ВРУ	65,506	30.3	0	79,700
АТР и электролиз воды	53,819	0	205.7	65,953

По сравнению со способом, в котором используют АТР и ВРУ, с помощью способа по настоящему изобретению, при использовании 205,7 МВт для электролиза воды с эффективностью 60% экономия природного газа составляет 129 МВт ($\text{НТС}=39771 \text{ кДж/нм}^3$) и 30,3 МВт энергии для ВРУ. Общая эффективность электролиза воды затем увеличилась с 60 до 77,4%. Это составляет повышение на 30%. Кроме того, обеспечивается экономия капитальных затрат на ВРУ. Поскольку потребление природного газа снижается на 22%, выброс CO_2 снижается соответственно.

Частный вариант осуществления изобретения описан более подробно со ссылкой на чертеж, который представляет собой упрощенную технологическую схему способа по настоящему изобретению для получения синтез-газа для производства аммиака с использованием электролиза воды в сочетании с АТР и параллельным теплообменным паровым риформингом.

На упрощенной технологической схеме, представленной на чертеже, способ осуществляют путем автотермического риформинга потока 2 углеводородного сырья, например природного газа (ПГ), которое смешивают с потоком пара 4 в автотермическом риформере (АТР) 6 и теплообменном риформере (ТОР) 8. ТОР 8 работает параллельно с АТР 6, а часть потока 2 поступает в обход АТР 6 в виде потока 3b и подается в ТОР 8.

Функционирование АТР 6 осуществляют с использованием воздуха, обогащенного кислородом. Кислород для обогащения воздуха получают путем электролиза воды в блоке электролиза воды (БЭВ) 10, а поток кислорода 7, полученный в БЭВ 10, смешивают с воздухом 5 в количестве, достаточном для получения технологического воздуха 9 с содержанием кислорода 37 мол.%. В АТР 6 часть природного газа 4 вводят в поток 3a и подвергают автотермическому риформингу с использованием известных процессов автотермического риформинга. Горячий выходящий поток 11, прошедший автотермический риформинг, который отводят из АТР 6 при температуре приблизительно 1000°C , проходит через ТОР 8 при косвенном теплообмене с природным газом, который подают в ТОР 8 по линии 3b, таким образом обеспечивается тепло для реакций парового риформинга в ТОР 8. Общее количество потока технологического газа 13, прошедшего этап парового риформинга и автотермического риформинга, содержащего водо-

род, азот, монооксид углерода и диоксид углерода, поступает в установку 12 сдвига водяного газа (СВГ), и большую часть оксидов углерода в потоке 13 преобразуют с использованием известных реакций СВГ с получением диоксида углерода.

Диоксид углерода, который образуется при реакции СВГ и парового риформинга, удаляют из потока 15 технологического газа, прошедшего реакцию сдвига водяного газа, в газожидкостном контакторе 14 путем абсорбции с использованием N-метилдиэтианоламина (MDEA), как известно из уровня техники.

Конечную очистку потока 17 технологического газа, который отводят из газожидкостного контактора 14, выполняют путем метанирования остаточных количеств монооксида углерода в метанаторе 16 путем реакции монооксида углерода с получением метана.

Молярное отношение азот/водород в очищенном потоке 19 технологического газа из метанатора 16 регулируют приблизительно до 3 путем подачи соответствующего количества водорода, образовавшегося в БЭВ 10, через поток 21 в поток 19.

Полученный таким образом синтез-газ для производства аммиака через линию 23 подают в компрессор подпиточного газа (не показан), а затем направляют в контур синтеза аммиака (не показан).

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

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

- (a) предоставление углеводородного сырья;
 - (b) приготовление отдельного потока водорода и отдельного потока кислорода путем электролиза воды;
 - (c) предоставление технологического воздуха для применения в автотермическом риформинге путем обогащения атмосферного воздуха с использованием потока кислорода с этапа (b);
 - (d) автотермический риформинг, по меньшей мере, части углеводородного сырья с использованием обогащенного кислородом технологического воздуха, с получением потока технологического газа, содержащего водород, азот, монооксид углерода и диоксид углерода;
 - (e) обработку потока технологического газа, полученного на этапе (d) автотермического риформинга, в ходе одной или более реакций сдвига водяного газа;
 - (f) удаление диоксида углерода из потока технологического газа, обработанного в ходе реакции сдвига водяного газа; и
 - (g) очистку потока технологического газа с этапа (f), и
 - (h) получение синтез-газа для производства аммиака,
- причем, по меньшей мере, часть потока водорода, полученного на этапе (b), добавляют в поток технологического газа после этапа (g) в количестве, достаточном для того, чтобы молярное соотношение водорода к азоту в синтез-газе для производства аммиака составляло 2,7-3,3.

2. Способ по п.1, включающий дополнительный этап теплообменного парового риформинга части углеводородного сырья при косвенном теплообмене с технологическим потоком, покидающим этап (d) автотермического риформинга, и смешивании потока технологического газа, прошедшего теплообменный паровой риформинг, с потоком технологического газа, прошедшим этап автотермического риформинга по ходу процесса перед этапом (e).

3. Способ по п.1, включающий дополнительный этап теплообменного парового риформинга углеводородного сырья при косвенном теплообмене с технологическим потоком, покидающим этап (d) автотермического риформинга, и подаче углеводородного сырья, прошедшего теплообменный паровой риформинг, на этап (d).

4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что технологический воздух содержит 22-45 мол.%, предпочтительно 37 мол.% кислорода.

5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что этап (b) осуществляют под давлением.

6. Способ по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что очистку технологического газа на этапе (f) осуществляют путем метанирования.

7. Способ по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что очистку технологического газа на этапе (f) осуществляют с использованием криогенных методов.

8. Способ по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что электроэнергию для электролиза воды получают из возобновляемых источников.

9. Применение способа по любому из пп.1-8 для модернизации и/или увеличения производительности существующей установки для получения синтез-газа для производства аммиака.

