

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 040550

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.06.21

(21) Номер заявки
202090339

(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)
C01B 3/58 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ УСТАНОВКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
СИНТЕЗ-ГАЗА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АММИАКА

(31) РА 2017 00425; РА 2017 00522

(32) 2017.07.25; 2017.09.25

(33) DK

(43) 2020.05.20

(86) PCT/EP2018/068806

(87) WO 2019/020377 2019.01.31

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

(72) Изобретатель:
Хан Пат А., Крёль Енсен Аннетт Э.
(DK)

(74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY)

(56) WO-A1-2016149507
JP-A-2011132103
US-A1-2012100062
CN-A-101892492
US-A1-2009165459

(57) Способ повышения эффективности существующей установки для получения синтез-газа для производства аммиака или новой установки для получения синтез-газа для производства аммиака путем сочетания вторичного парового риформинга с использованием кислорода, полученного в результате электролиза воды для получения синтез-газа для производства аммиака.

040550

B1

040550

B1

Настоящая заявка относится к получению синтез-газа для производства аммиака. В частности, настоящее изобретение относится к способу повышения эффективности обычной установки для получения синтез-газа для производства аммиака путем сочетания электролиза воды и обычного первичного и вторичного парового риформинга углеводородного сырья для получения водород- и азотсодержащего синтез-газа для производства аммиака.

Традиционный способ получения синтез-газа для производства аммиака заключается в эндотермическом паровом риформинге углеводородного сырья, которое обычно представляет собой природный газ и/или высшие углеводороды, в трубчатом паровом первичном риформере с огневым подогревом путем контактирования с катализатором парового риформинга. Затем газ, прошедший первичный риформинг, подают во вторичный адиабатический реактор парового риформинга, где происходит частичное окисление части водорода, образовавшегося в ходе первичного парового риформинга, и остаточных количеств углеводородов в газе, поступающем с этапа первичного парового риформинга, с использованием воздуха и пара, а затем осуществляют риформинг в присутствии катализатора вторичного риформинга. Из вторичного риформера отводят неочищенный синтез-газ, содержащий водород, 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 углеводородного сырья и топлива при нагреве эндотермического первичного парового риформинга в первичном паровом риформере с огневым нагревом, что приводит к выбросу больших количеств CO_2 , содержащихся в газообразных продуктах горения, которые поступают из горелок, используемых для нагрева риформера. CO_2 может отводиться из процесса и использоваться на последующих этапах процесса, таких как производство мочевины или повышение нефтеотдачи.

Тем не менее, первичный и вторичный паровой риформинг все еще часто используют в промышленности, в частности, на существующих установках риформинга для получения синтез-газа для производства аммиака.

Вторичный паровой риформинг включает частичное окисление исходного газа, прошедшего первичный риформинг, с использованием кислородсодержащей атмосферы с получением CO , CO_2 , H_2 , H_2O и оставшегося углеводорода, а затем паровой риформинг углеводорода с образованием неочищенного синтез-газа.

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.

Как правило, в существующих промышленных установках для получения синтез-газа для производства аммиака в начале цикла, как уже упоминалось выше, находятся первичный паровой риформер с огневым нагревом, вторичный паровой риформер с горелкой на стороне подачи газа и слой катализатора парового риформинга на стороне вывода газа. Эксплуатирование горелки, как правило, осуществляют с использованием воздуха.

Затем неочищенный синтез-газ для производства аммиака, который отводят из вторичного парового риформера, подвергают обработке в блоке сдвига водяного газа для получения дополнительных количеств водорода и конверсии монооксида углерода в диоксид углерода с помощью известной реакции сдвига водяного газа.

Диоксид углерода, содержащийся в синтез-газе для производства аммиака, который прошел этап сдвига водяного газа, затем удаляют в процессе удаления диоксида углерода.

Оставшиеся количества диоксида углерода и/или монооксида углерода в синтез-газе для производства аммиака после процесса удаления диоксида углерода удаляют путем химической реакции метанирования, в ходе которой осуществляют конверсию монооксида углерода и/или диоксида углерода в метан.

Полученный таким образом синтез-газ для производства аммиака подают в компрессор подпиточного газа для производства аммиака, а затем направляют в установку производства аммиака.

Настоящее изобретение основано на сочетании процесса первичного парового риформинга с огневым подогревом и процесса вторичного риформинга с использованием воздуха или воздуха, обогащенного кислородом, при работе горелки вторичного риформера и на новом этапе электролиза воды для получения синтез-газа для производства аммиака.

Таким образом, настоящее изобретение предоставляет способ повышения эффективности установки для получения синтез-газа для производства аммиака, содержащей первичный паровой риформер с огневым нагревом, и вторичный паровой риформер, эксплуатируемый с использованием кислородсодержащей атмосферы, блок реакции сдвига водяного газа, блок удаления диоксида углерода, этап метанирования и компрессор синтез-газа для производства аммиака, при этом указанный способ включает этапы:

(а) установку блока электролиза и получение отдельного потока, содержащего газообразный водо-

род, и отдельного потока, содержащего газообразный кислород, путем электролиза воды;

(b) установку газовой трубы для транспортировки отдельного потока, содержащего газообразный водород, из блока электролиза в компрессор синтез-газа и/или на этап метанирования; и

(c) установку газовой трубы для транспортировки по меньшей мере части отдельного потока газообразного кислорода из блока электролиза в горелку во вторичном риформере.

Способ по изобретению может применяться для повышения эффективности существующей установки для получения синтез-газа для производства аммиака, включающей первичный и вторичный риформинг, или новой установки, включающей первичный и вторичный риформинг. Повышение эффективности существующей или новой установки для получения синтез-газа для производства аммиака путем применения способа по изобретению имеет своей целью увеличение производственной мощности установки и/или экономию топлива в первичном паровом риформере с огневым нагревом при постоянной мощности, так как тепло для реакции риформинга во вторичном риформере обеспечивается кислородом, полученным в результате электролиза воды. В результате этого уменьшается нагрузка в первичном риформере из-за того, что содержание кислорода в кислородсодержащей атмосфере во вторичном риформере увеличивается вследствие получения кислорода при электролизе воды. Благодаря этому увеличивается пропуск углеводородов в газе, поступающем из первичного риформера, а температура на выходе газа снижается, что опять же обеспечивает более низкий расход топлива для подогрева первичного риформера. Из-за более низкого расхода топлива снижается температура стенок труб риформера, что приводит к значительному увеличению срока ее службы.

Еще одним преимуществом является то, что общий пропуск углеводородов на выходе вторичного риформера может быть таким же, как в обычных установках без электролиза, или может быть уменьшен для получения синтез-газа с улучшенным составом из-за пониженного содержания инертных веществ, что приводит к уменьшению потока продувки из контура аммиака и, следовательно, к более эффективному использованию сырья.

Еще одним преимуществом настоящего изобретения является выброс в атмосферу меньших количеств CO_2 , содержащихся в газообразных продуктах горения.

Еще одним преимуществом является то, что на входе в блок удаления диоксида углерода увеличивается парциальное давление CO_2 , что повышает эффективность удаления диоксида углерода за счет снижения потребления необходимой энергии.

По сравнению со способами, известными из уровня техники, в которых используют электролиз воды для получения водорода и воздухоразделение для получения азота, в настоящем изобретении для частичного окисления во вторичном риформере предпочтительно используют кислородный продукт, полученный в результате электролиза воды, что приводит к уменьшению масштабов первичного риформера в новой установке или к снижению нагрузки в существующей установке, что является затратным и энергоемким блоком и процессом.

Еще одним 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 установки электролиза получают из возобновляемых источников.

Предпочтительно электролиз воды осуществляют при повышенном давлении, которое соответствует давлению на выходе компрессора технологического воздуха, который доставляет подготовленный поток кислорода при повышенном давлении в горелку вторичного риформера и поток водорода в компрессор синтез-газа и/или на этап метанирования.

Таким образом, в предпочтительном варианте осуществления изобретения блок электролиза работает под давлением.

Синергический эффект от сочетания электролиза воды и технологии вторичного риформинга для получения синтез-газа для производства аммиака обеспечивает общую экономию углеводородного сырья и топлива для процесса риформинга.

В таблице ниже приведены ключевые показатели для получения синтез-газа для производства аммиака в установке производительностью 2200 м³/сут для сравнения обычных технологий получения синтез-газа и обычной технологии получения синтез-газа в сочетании с электролизом воды.

Технология получения синтез-газа	Потребление исходного природного газа, нм ³ /ч.	Потребление топливного природного газа, нм ³ /ч.	Энергия для электролиза, МВт	CO ₂ в газообразных продуктах горения, нм ³ /ч.	Нагрузка в первичном риформере, Гкал/ч	T _{из} выходе, первичный риформер, °C
Обычная технология	57,408	19,273	0	21,899	108.82	807
Обычная технология в сочетании с электролизом воды (25% кислорода в воздухе)	57,108	14,072	54	16,438	82.34	748

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ повышения эффективности установки для получения синтез-газа для производства аммиака, включающей первичный паровой риформер с огневым нагревом и вторичный паровой риформер, эксплуатируемый с использованием кислородсодержащей атмосферы, блок реакции сдвига водяного газа, блок удаления диоксида углерода, реактор метанирования и компрессор синтез-газа для производства аммиака, при этом указанный способ включает этапы:

(а) установку блока электролиза и получение отдельного потока, содержащего газообразный водород, и отдельного потока, содержащего газообразный кислород, путем электролиза воды;

(b) установку газовой трубы для транспортировки отдельного потока, содержащего газообразный водород, из блока электролиза в компрессор синтез-газа и/или на этап метанирования; и

(с) установку газовой трубы для транспортировки по меньшей мере части отдельного потока газообразного кислорода из блока электролиза в горелку во вторичном риформере.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что электроэнергию для блока электролиза получают из возобновляемых источников.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что кислородсодержащая атмосфера представляет собой воздух, обогащенный кислородом из отдельного потока газообразного кислорода.

4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что блок электролиза эксплуатируют под давлением.

5. Установка для получения синтез-газа для производства аммиака для осуществления способа по одному из пп.1-4, включающая первичный паровой риформер с огневым нагревом и вторичный паровой риформер, эксплуатируемый с использованием кислородсодержащей атмосферы, блок реакции сдвига водяного газа, блок удаления диоксида углерода, реактор метанирования и компрессор синтез-газа для производства аммиака, отличающаяся тем, что указанная установка для получения синтез-газа для производства аммиака дополнительно содержит блок электролиза, обеспечивающий отдельный поток, содержащий газообразный водород, и отдельный поток, содержащий газообразный кислород, путем электролиза воды, и газовую трубу для транспортировки указанного отдельного потока, содержащего газообразный водород, из блока электролиза в компрессор синтез-газа и/или в реактор метанирования и газовую трубу для транспортировки по меньшей мере части указанного отдельного потока, содержащего газообразный кислород, из блока электролиза по ходу процесса перед горелкой или в горелку во вторичном риформере.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

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