

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202490295 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2024.04.25

(51) Int. Cl. C01B 3/02 (2006.01)
C01B 21/04 (2006.01)
C25B 1/042 (2021.01)
C01C 1/04 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2022.07.20

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЗЕЛЕННОГО АММИАКА

(31) PA202100819

(72) Изобретатель:
Кнудсен Лари Бьерг, Хан Пат А. (DK)

(32) 2021.08.19

(33) DK

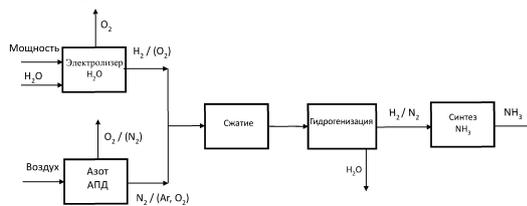
(74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY)

(86) PCT/EP2022/070321

(87) WO 2023/020771 2023.02.23

(71) Заявитель:
ТОПСЕЭ А/С (DK)

(57) Способ и система получения синтез-газа для производства аммиака, при этом способ включает следующие этапы: (а) получение отдельного потока, содержащего азот, полученный путем адсорбции окружающего воздуха при переменном давлении; (b) получение отдельного потока, содержащего водород, полученный путем электролиза воды и/или пара; (с) объединение отдельных потоков, полученных на этапах а) и b), в смешанный поток, содержащий водород и азот; (d) повышение давления смешанного потока, полученного на этапе (с); и (е) удаление остаточных объемов кислорода, который дополнительно содержится в смешанном потоке, путем каталитической гидрогенизации кислорода частью водорода, содержащегося в смешанном потоке по ходу процесса перед этапом (d) и/или по ходу процесса после этапа (d) и/или во время этапа (d) для получения синтез-газа для производства аммиака.



202490295
A1

202490295
A1

Способ получения синтез-газа для производства зеленого аммиака

Настоящее изобретение относится к способу, системе и установке получения синтез-газа для производства зеленого аммиака, причем водород получают электролизом, и N_2 получают с помощью установки разделения воздуха, АПД (адсорбции при переменном давлении) или мембранного разделения, и причем кислород или кислородсодержащие соединения из потока водорода и потока азота удаляют в обычной установке раскисления.

Водород, полученный в результате электролиза, и азот, полученный в результате АПД, могут содержать примеси, такие как O_2 , H_2O , KOH или другие, которые обычно являются нежелательными при синтезе аммиака. Такие примеси обычно удаляют с помощью установки очистки для того, чтобы получить из водорода и аммиака почти чистый синтез-газ.

Если водород получают при низком давлении, т.е. близком к атмосферному давлению, примерно 0,1 бар изб., его сжимают до необходимого давления или необходимого давления синтеза, которое в случае с синтезом NH_3 составляет примерно 100 - 300 бар изб. Если CO_2 или N_2 получают при низком давлении (например, в случае с CO_2 это 0,3 - 1,0 бар изб.), при необходимости, их можно сжать до необходимого давления.

Соответственно стандартное решение обычно предусматривает отдельную установку очистки для H_2 и N_2 , а также отдельный компрессор для H_2 и N_2 .

Любое кислородсодержащее соединение, в частности кислород, будет крайне отрицательно влиять на катализаторы синтеза аммиака, поэтому требования к чистоте водорода и азота обычно очень высокие. При получении водорода методом электролиза обычно необходима система очистки газа. При получении азота требование о высокой степени чистоты предполагает необходимость разделения воздуха в криогенной воздухоразделительной установке (ВРУ), что приводит к удорожанию процесса получения аммиака и/или снижает его энергоэффективность.

Настоящее изобретение предусматривает сокращение количества установок очистки и другого оборудования, такого как компрессорное оборудование в составе установки, таким образом, улучшая/снижая капитальные затраты.

В основе усовершенствования стандартных известных решений, описанных выше, лежит использование адсорбции при переменном давлении (АПД) для разделения атмосферного воздуха на азот и кислород, которая выполняется при температурах, близких к температуре окружающей среды, и существенно отличается от криогенного разделения воздуха, и предусматривает объединение потоков (H_2+N_2), сжатие под давлением объединенных потоков, предпочтительно в компрессоре синтез-газа аммиака, и последующую очистку находящихся под давлением объединенных потоков в одной единственной установке, в частности, в гидрогенизаторе, причем кислород удаляют каталитической гидрогенизацией до получения воды.

Таким образом, в одном аспекте настоящее изобретение предусматривает способ получения синтез-газа для производства аммиака, включающий следующие этапы:

- (a) получение отдельного потока, содержащего азот, полученный путем адсорбции окружающего воздуха при переменном давлении;
- (b) получение отдельного потока, содержащего водород, полученный путем электролиза воды и/или пара;
- (c) объединение отдельных потоков, полученных на этапах a) и b), в смешанный поток, содержащий водород и азот;
- (d) повышение давления смешанного потока, полученного на этапе (c);
и
- (e) удаление остаточных объемов кислорода, который дополнительно содержится в смешанном потоке, путем каталитической гидрогенизации кислорода частью водорода, содержащегося в смешанном потоке по ходу процесса перед этапом (d) и/или по ходу процесса после этапа (d) и/или во время этапа (d) для получения синтез-газа для производства аммиака.

При создании давления смешанного потока перед этапом раскисления к смешанному потоку подается тепловая энергия, а температура газа увеличивается. Таким образом, можно избежать использования пускового нагревателя при каталитической гидрогенизации.

Таким образом, в предпочтительном варианте осуществления изобретения смешанный поток водорода и азота сжимают под давлением в компрессоре синтез-газа для производства аммиака по ходу процесса перед каталитической гидрогенизацией.

Для реакции аммиака необходимо стехиометрическое мольное соотношение $H_2:N_2$ на уровне около 3. Часть водорода используют в реакции гидрогенизации.

Таким образом, в другом предпочтительном варианте осуществления смешанный поток содержит водород и азот в количестве, обеспечивающем молярное соотношение H_2 и N_2 в диапазоне от 2,8 до 3,2.

В другом предпочтительном варианте осуществления электролиз выполняют с использованием твердооксидного электролизного элемента.

Еще в одном предпочтительном варианте осуществления каталитическую гидрогенизацию выполняют в присутствии катализатора гидрогенизации, содержащего платину и/или палладий.

Другим аспектом настоящего изобретения является система для получения синтез-газа для производства аммиака, содержащая:

- (a) одну или более установок адсорбции при переменном давлении для получения отдельного потока, содержащего азот;
- (b) одну или более электролизных установок для получения отдельного потока, содержащего водород;
- (c) средства объединения потоков для получения смешанного потока, содержащего отдельный поток водорода и отдельный поток азота;
- (d) установку компрессии для сжатия смешанного потока под давлением; и
- (e) установку гидрогенизации кислорода для каталитической гидрогенизации кислорода, содержащегося в смешанном потоке, сжатом под давлением.

В предпочтительном варианте осуществления компрессорная установка представляет собой компрессор синтез-газа для производства аммиака, расположенный по ходу процесса перед или по ходу процесса после установки гидрогенизации.

В еще одном предпочтительном варианте электролизная установка представляет собой твердооксидный электролизный элемент.

В другом предпочтительном варианте установка гидрогенизации содержит катализатор гидрогенизации, содержащий платину и/или палладий.

В третьем аспекте изобретение представляет собой установку, содержащую систему по любому из приведенных выше вариантов осуществления, для осуществления способа по любому из приведенных выше вариантов осуществления изобретения.

В целом, преимуществами изобретения являются:

- Низкая стоимость АПД по сравнению с криогенными ВРУ для любых мощностей
- АПД обладает большей гибкостью в эксплуатации. Малое время отключения и запуска по сравнению с криогенными ВРУ
- Динамический контур аммиака работает при переменной потребляемой мощности от солнечной и ветровой энергии в диапазоне загрузки от 5 до 100%. Таким образом, гибкость АПД является преимуществом в случае с динамическими контурами аммиака, которые работают от ВИЭ.
- Комбинированная установка гидрогенизации для удаления кислорода из потоков водородного и азотного сырья вместо отдельной установки для каждого потока сырья.
- В случаях, когда установка гидрогенизации расположена по ходу процесса перед компрессором синтез-газа, необходимость в пусковом нагревателе отсутствует.
- Повышенное давление способствует протеканию реакции и уменьшает объем катализатора в установке гидрогенизации.
- Более высокая температура будет способствовать гидрогенизации кислорода.

На Фигуре 1 чертежей показан предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения для получения потоков H_2 и N_2 для синтеза зеленого аммиака, где этап сжатия выполняют по ходу процесса перед совместным удалением кислорода из объединенного потока или H_2 и N_2 .

Поток водорода, выходящий из электролизера, как правило, содержит 99,9 мол.% H_2 и 0,1 мол.% O_2 . Поток азота из установки АПД, как правило, в качестве примесей содержит 99,2 мол.% N_2 , 0,3 мол.% O_2 и 0,5 мол.% Ar.

Как указано выше по тексту настоящего документа, кислород в синтез-газе для производства аммиака крайне отрицательно влияет на катализатор аммиака, и, соответственно, возникает необходимость удалять кислород, содержащийся в потоке водорода и в потоке азота, путем каталитической гидрогенизации кислорода до воды.

Настоящим изобретением предусмотрено объединение потоков в молярном соотношении H_2 и N_2 примерно в диапазоне от 2,8 до 3,2, сжатие в расположенном ранее по ходу процесса компрессоре синтез-газа, а также последующая очистка в установке гидрогенизации.

В установке гидрогенизации кислород удаляют в рамках катализируемой реакции с водородом с образованием воды. Большую часть воды удаляют при промежуточном охлаждении и разделении перед тем, как приготовленный таким образом синтез-газ для производства аммиака поступит в контур аммиака, расположенный далее по ходу процесса.

Формула изобретения

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

- (a) получение отдельного потока, содержащего азот, полученный путем адсорбции окружающего воздуха при переменном давлении;
- (b) получение отдельного потока, содержащего водород, полученный путем электролиза воды и/или пара;
- (c) объединение отдельных потоков, полученных на этапах а) и b), в смешанный поток, содержащий водород и азот;
- (d) повышение давления смешанного потока, полученного на этапе (c);
и
- (e) удаление остаточных объемов кислорода, который дополнительно содержится в смешанном потоке, путем каталитической гидрогенизации кислорода частью водорода, содержащегося в смешанном потоке по ходу процесса перед этапом (d) и/или по ходу процесса после этапа (d) и/или во время этапа (d) для получения синтез-газа для производства аммиака.

2. Способ по п. 1, **отличающийся тем**, что смешанный поток водорода и азота сжимают под давлением в компрессоре синтез-газа для производства аммиака по ходу процесса перед каталитической гидрогенизацией.

3. Способ по п. 1 или 2, **отличающийся тем**, что смешанный поток содержит водород и азот в количестве, обеспечивающем молярное соотношение H_2 и N_2 в диапазоне от 2,8 до 3,2.

4. Способ по любому из пп. 1 - 3, **отличающийся тем**, что электролиз выполняют с использованием твердооксидного электролизного элемента.

5. Способ по любому из пп. 1 - 4, **отличающийся тем**, что каталитическую гидрогенизацию выполняют в присутствии катализатора гидрогенизации.

6. Система для получения синтез-газа для производства аммиака, содержащая:

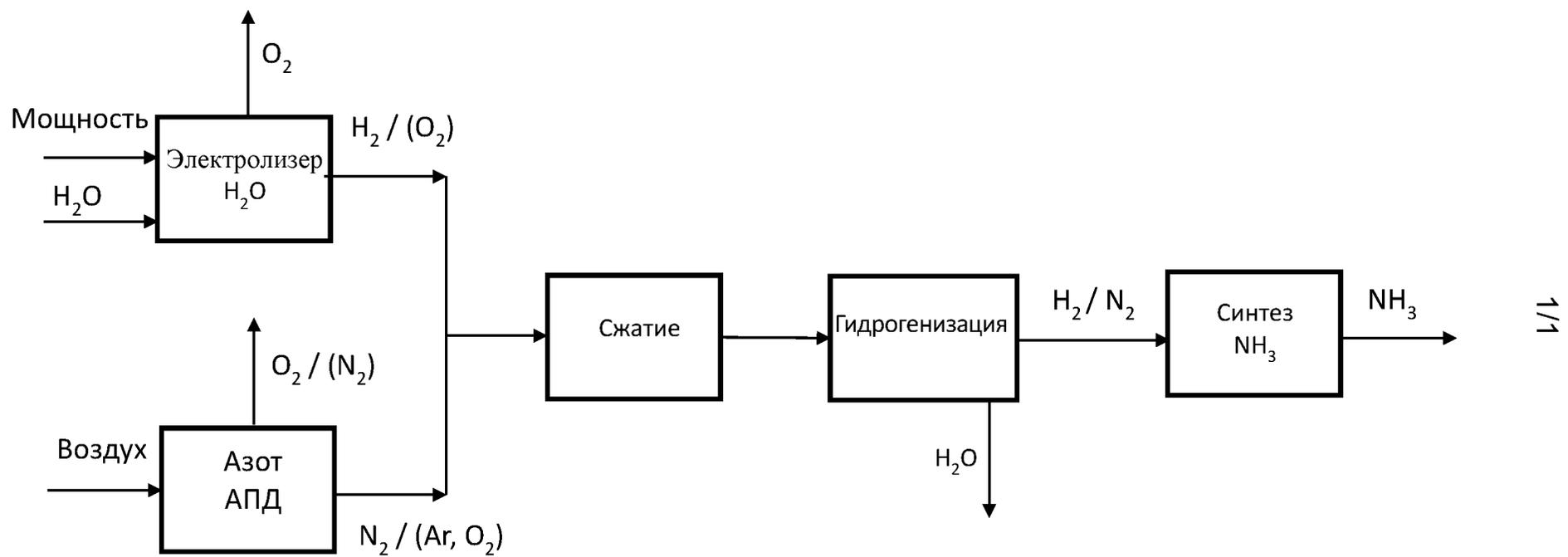
- (a) одну или более установок адсорбции при переменном давлении для получения отдельного потока, содержащего азот;
- (b) одну или более электролизных установок для получения отдельного потока, содержащего водород;
- (c) средства объединения потоков для получения смешанного потока, содержащего отдельный поток водорода и отдельный поток азота;
- (d) установку компрессии для сжатия смешанного потока под давлением; и
- (e) установку гидрогенизации кислорода для каталитической гидрогенизации кислорода, содержащегося в смешанном потоке, сжатом под давлением.

7. Система по п. 6, **отличающаяся тем**, что компрессорная установка представляет собой компрессор синтез-газа для производства аммиака, расположенный по ходу процесса перед или по ходу процесса после установки гидрогенизации.

8. Система по п. 6 или 7, **отличающаяся тем**, что электролизная установка представляет собой твердооксидный электролизный элемент.

9. Система по любому из пп. 6 - 8, **отличающаяся тем**, что установка гидрогенизации содержит катализатор гидрогенизации.

10. Установка, содержащая систему по любому из пп. 6 - 9 для осуществления способа по любому из пп. 1 - 5.



Фиг. 1