Beschreibung

Verfahren und Anlage zur Herstellung von Wasserstoff und/oder Ammoniak

Gebiet

Die vorliegende Offenbarung betrifft ein Verfahren und eine Anlage zur Herstellung von Wasserstoff und/oder Ammoniak.

Hintergrund

Mehr als 90% des weltweit hergestellten Ammoniaks werden derzeit durch das Haber-Bosch-Verfahren produziert. Hierbei werden Wasserstoff und Stickstoff bei hohen Temperaturen und Drücken in Gegenwart eines Eisenkatalysators zu Ammoniak umgewandelt. Dieser Prozess ist äußerst energieintensiv, mit einem typischen Energieverbrauch von 28 bis 49GJ pro Tonne Ammoniak.

Zur Bereitstellung von Wasserstoff können bekanntermaßen unterschiedliche kohlenwasserstoffhaltige Einsätze mittels geeigneter Verfahren wie beispielsweise Dampfreformierung, Partialoxidation, Autothermreformierung oder einer Kombination dieser Verfahren umgesetzt werden. Bei allen diesen Verfahren fällt zumindest in einem Rauchgas Kohlenstoffdioxid an, das in konventionellen Verfahren wenigstens zum Teil an die Atmosphäre abgegeben wird.

Neuerdings wird die Gewinnung von sogenanntem blauem Wasserstoff immer bedeutsamer. Bei dieser wird angestrebt, durch geeignete Verfahrensschritte die Freisetzung von Kohlenstoffdioxid an die Atmosphäre so weit wie möglich zu vermeiden. Typischerweise wird das anfallende Kohlenstoffdioxid dabei mittels einer chemischen und/oder physikalischen Wäsche aus einem Rauchgas oder einem Vorproduktgemisch der genannten Verfahren abgetrennt. Nach seiner Abtrennung kann das Kohlenstoffdioxid verdichtet, aufgereinigt und/oder verflüssigt werden, bevor es beispielsweise eine Endlagerstätte eingebracht wird. Dies wird auch als Sequestrierung bezeichnet.

Es besteht der Bedarf nach Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff und/oder Ammoniak, die Nachteile bekannter Verfahren zumindest teilweise überwinden.

Übersicht

Vor diesem Hintergrund werden Verfahren und Anlagen zur Herstellung von Wasserstoff und/oder Ammoniak mit den Merkmalen der unabhängigen Ansprüche vorgeschlagen. Ausgestaltungen sind jeweils Gegenstand der abhängigen Ansprüche und der nachfolgenden Beschreibung.

Die vorliegende Offenbarung betrifft die Herstellung von Ammoniak, aber auch die bloße Herstellung von Wasserstoff ohne weitere Umsetzung oder mit Umsetzung zu anderen Verbindungen als Ammoniak.

Das vorgeschlagene Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff und/oder Ammoniak umfasst die folgenden Schritte, ist jedoch nicht hierauf beschränkt: Bereitstellung eines ersten Synthesegasstroms, der Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid aufweist; Bereitstellung eines zweiten Synthesegasstroms, der gegenüber dem ersten Synthesegasstrom an Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid angereichert und an Kohlenstoffmonoxid abgereichert ist, unter Verwendung des ersten Synthesegasstroms oder eines Teils hiervon; Bereitstellung eines ersten Wasserstoffstroms unter Verwendung von Wasserstoff des zweiten Synthesegasstroms und mittels einer ersten Druckwechseladsorptionseinheit; Bereitstellung eines Kohlenstoffdioxidstroms unter Verwendung von Kohlenstoffdioxid des zweiten Synthesegasstroms und mittels einer Kohlenstoffdioxidabtrenneinheit, und Bearbeitung eines stromab der Bereitstellung des ersten Wasserstoffstroms und des Kohlenstoffdioxidstroms verbleibenden ersten Restgasstroms oder eines Teils hiervon unter Erhalt eines zweiten Wasserstoffstroms und eines zweiten Restgasstroms.

Zur Weiterbildung und Verbesserung eines derartigen Verfahrens, wie es beispielsweise die Patentanmeldung EP 3 954 650 A1 offenbart, wird vorgeschlagen, den zweiten Restgasstrom zu einer Position direkt stromauf der Bereitstellung des Kohlenstoffdioxidstroms zurückzuführen.

Auf diese Weise wird im zweiten Restgasstrom enthaltenes Kohlenstoffdioxid insbesondere in einen Kohlenstoffdioxidreinstrom überführt der anschließend beispielsweise durch Sequestrierung entsorgt wird.

Das vorgeschlagene Verfahren ermöglicht es, ohne weitere Trennschritte die Wasserstoffausbeute sowie den Grad der Kohlendioxidabtrennung gegenüber dem Stand der Technik zu erhöhen.

Vorteilhafterweise wird der erste Restgasstrom zum Erhalt des zweiten Restgasstroms mittels einer zweiten Druckwechseladsorptionseinheit bearbeitet.

Vorzugsweise wird der erste Synthesegasstrom aus einem Einsatzgasstrom, der einen oder mehrere Kohlenwasserstoffe enthält, unter Verwendung einer Autothermreformierung oder Partialoxidation bereitgestellt. Der Einsatzgasstrom kann dabei der Autothermreformierung oder der Partialoxidation direkt, ohne vorherige Reformierung zugeführt werden. Es soll aber nicht ausgeschlossen sein, den Einsatzgasstrom in einer adiabaten Reformiereinheit zu einem teilreformierten Strom umzusetzen, der in der Autothermreformierung oder der Partialoxidation weiterbehandelt wird.

Eine bevorzugte Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, dass der zweite Wasserstoffstrom oder ein Teil hiervon im Prozess selbst oder außerhalb thermisch und/oder stofflich verwertet wird. Insbesondere dann, wenn der zweite Wasserstoffstrom mittels Druckwechseladsorption gewonnen wird, ist seine thermische Verwertung aufgrund seiner weitgehenden Freiheit von Kohlendioxid unkritisch. Seine stoffliche Verwertung kann insbesondere durch eine Rückspeisung stromauf der ersten Druckwechseladsorptionseinheit erfolgen, so dass der enthaltene Wasserstoff weitgehend in den ersten Wasserstoffstrom überführt wird.

Sinnvollerweise ist stromauf der Kohlenstoffdioxidabtrenneinheit eine Trocknungseinheit angeordnet, mit der verhindert wird, dass Wasser in die insbesondere kryogen betriebene Kohlenstoffdioxidaufbereitung eingebracht wird, wo es zu Blockaden führen würde.

In einer vorgeschlagenen Ausgestaltung umfasst das erfindungsgemäße Verfahren die Bereitstellung des zweiten Synthesegasstroms die Konvertierung von Kohlenmonoxid zu Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff unter Verwendung einer Wassergasshift, insbesondere unter Verwendung einer Isotherm-, Hochtemperatur-, Mitteltemperatur- und/oder Niedertemperaturshift. Auf diese Weise lässt sich die Wasserstoffausbeute steigern und eine abtrennungswürdige Kohlenstoffdioxidkonzentration erreichen.

In einer vorgeschlagenen Ausgestaltung umfasst das Verfahren die Bereitstellung des ersten Wasserstoffstroms stromab der Bereitstellung des Kohlenstoffdioxidstroms.

Die vorgeschlagene Anlage zur Herstellung von Wasserstoff und/oder Ammoniak, umfasst eine Einrichtung zur Bereitstellung eines ersten Synthesegasstroms, der Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid aufweist, eine Konvertierungseinrichtung zur Bereitstellung eines zweiten Synthesegasstroms, der gegenüber dem ersten Synthesegasstrom an Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid angereichert und an Kohlenstoffmonoxid abgereichert ist, unter Verwendung des ersten Synthesegasstroms oder eines Teils hiervon, eine erste Druckwechseladsorptionseinheit zur Bereitstellung eines ersten Wasserstoffstroms unter Verwendung von Wasserstoff des zweiten Synthesegasstroms, eine Kohlenstoffdioxidabtrenneinheit zur Bereitstellung eines Kohlenstoffdioxidstroms unter Verwendung von Kohlenstoffdioxid des zweiten Synthesegasstroms, sowie eine Trenneinrichtung, mit der aus einem stromab der Bereitstellung des ersten Wasserstoffstroms und des Kohlenstoffdioxidstroms verbleibender erster Restgasstrom oder eines Teil hiervon unter Erhalt eines zweiten Wasserstoffstroms und eines zweiten Restgasstroms getrennt werden kann.

Erfindungsgemäß umfasst die Vorrichtung eine Rückführeinrichtung, über die der zweite Restgasstrom zu einer Position direkt stromauf der Bereitstellung des Kohlenstoffdioxidstroms zurückführbar ist.

Zu weiteren Merkmalen und Vorteilen einer entsprechenden Anlage und Ausgestaltungen hiervon sei auf die obigen Erläuterungen betreffend das erfindungsgemäß vorgeschlagene Verfahren und seine Ausgestaltungen ausdrücklich verwiesen, da diese hierfür in gleicher Weise gelten.

Zeichnungen

Figur 1 zeigt schematisch ein in der Patentanmeldung EP 3 954 650 A1 offenbartes Verfahren, während in Figur 2 ebenfalls schematisch eine erfindungsgemäße Ausgestaltung dieses Verfahrens veranschaulicht ist. In beiden Figuren sind gleiche Anlagenteile und Ströme mit gleichen Bezugszeichen markiert.

In dem Verfahren der Figur 1 wird ein kohlenwasserstoffhaltiger Einsatzgasstrom FG einer endothermen Reformierungseinheit 200 zugeführt und dort zu einem teilreformierten Strom SG1 umgesetzt, der in einer Autothermreformierung 201 weiter zum ersten Synthesegasstrom SG3 reformiert wird. In der Autothermreformierung 201 erzeugte Wärme wird zum Beheizen der endothermen Reformierungseinheit 200 genutzt, wie durch den Wärmestrom 202 veranschaulicht. Insbesondere kann der erste Synthesegasstrom SG3 unmittelbar zum Heizen in der endothermen Reformierungseinheit 200 verwendet werden, d.h. die im ersten Synthesegasstrom SG3 enthaltene Wärme kann ohne weitere Übertragung auf ein Wärmetransportmedium zum Heizen in der endothermen Reformierungseinheit 200 genutzt werden.

Der erste Synthesegasstrom SG3 wird einer Konvertierungseinheit 203 zugeführt, in der in dem ersten Synthesegasstrom SG3 enthaltenes Kohlenstoffmonoxid mit Wasserdampf zu Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff umgesetzt wird. Ein dabei erhaltener, gegenüber dem ersten SG3 mit Wasserstoff angereicherter zweiter Synthesegasstrom SG4 wird nachfolgend einer ersten, als Druckwechseladsorptionseinheit ausgeführten Trenneinrichtung 204 zugeführt, um Wasserstoff HG1 aus dem zweiten Synthesegasstrom SG4 mit hoher Reinheit abzutrennen. Ebenfalls wird ein gegenüber dem zweiten Synthesegasstrom SG4 an Wasserstoff abgereicherter erster Restgasstrom RG1 aus der ersten Trenneinrichtung 204 abgezogen und einer Abscheideeinheit 205 zugeführt. In der Abscheideeinheit 205 wird Kohlenstoffdioxid durch mehrere Kompressions- und Abkühlschritte in hoher Reinheit abgeschieden und als Kohlenstoffdioxidstrom CG1 aus der Abscheideeinheit 205 abgezogen. Im hier verwendeten Sprachgebrauch erfolgt also die Bereitstellung des ersten Wasserstoffstroms HG1 unter Verwendung von Wasserstoff des zweiten Synthesegasstroms SG4 und eine Bereitstellung eines Kohlenstoffdioxidstroms CG1 unter Verwendung von Kohlenstoffdioxid des zweiten Synthesegasstroms SG4.

Der Kohlenstoffdioxidstrom Strom CG1 enthält noch signifikante Restmengen Methan, die optional durch Destillation des Kohlenstoffdioxidstroms CG1 entfernbar sind (nicht dargestellt). Ein resultierendes reines Kohlenstoffdioxidprodukt eignet sich für die Sequestrierung des Kohlenstoffdioxids oder für eine Weiterverwendung, beispielsweise zur Synthese von Methanol durch Umsetzung mit aus Elektrolyse erzeugtem Wasserstoff.

Aus der Abscheideeinheit 205 kann ein stark an Kohlenstoffdioxid abgereicherter zweiter Restgasstrom RG2 abgezogen werden, aus dem in der zweiten, als Membrantrenneinheit ausgeführten Trenneinrichtung 206 ein gegenüber dem zweiten Restgasstrom RG2 an Wasserstoff angereicherter zweiter Wasserstoffstrom HG2 sowie ein dritter, gegenüber dem zweiten Restgasstrom RG2 an Wasserstoff abgereicherter Restgasstrom RG3 erzeugt werden. In Figur 1 wird der zweite Wasserstoffstrom HG2 der Autothermreformierung 201 als Brenngas zugeführt. Alternativ kann er auch der ersten Trenneinrichtung 204 zugeführt werden.

In dem mit 10 bezeichneten Verfahren der Figur 2 wird zur Erzeugung des teilreformierten Stroms SG1 ein kohlenwasserstoffhaltiger Einsatzgasstrom FG der adiabaten Reformierungseinheit 100 zugeführt. Es wird kein Wärmestrom von der Autothermreformierung 201 in die adiabate Reformierungseinheit 100 geleitet. Ebenfalls anders als im Verfahren der Figur 1, ist die zweite Trenneinrichtung 206' als Druckwechseladsorptionseinheit ausgeführt, in der aus dem zweiten Restgasstrom RG2 ein dritter Restgasstrom RG3 sowie ein zweiter Wasserstoffstrom HG2 erhalten werden. Während der zweite Wasserstoffstrom HG2 der Autothermreformierung 201 als Brenngas zugeführt oder in der ersten Trenneinrichtung 204 eingesetzt wird, wird der dritte Restgasstrom RG3 unmittelbar vor die Abscheideeinheit 205 zurückgeführt.

Dadurch können die typischerweise zur Erzeugung von blauem Wasserstoff geforderten Kohlendioxidabtrennraten mit geringem apparativem Aufwand erreicht werden.

Patentansprüche

1. Verfahren (10) zur Herstellung von Wasserstoff und/oder Ammoniak, mit den folgenden Schritten:
Bereitstellung eines ersten Synthesegasstroms (SG3), der Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid aufweist;
Bereitstellung eines zweiten Synthesegasstroms (SG4), der gegenüber dem ersten Synthesegasstrom (SG3) an Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid angereichert und an Kohlenstoffmonoxid abgereichert ist, unter Verwendung des ersten Synthesegasstroms (SG3) oder eines Teils hiervon;
Bereitstellung eines ersten Wasserstoffstroms (HG1) unter Verwendung von Wasserstoff des zweiten Synthesegasstroms (SG4) und mittels einer ersten Druckwechseladsorptionseinheit (204);
Bereitstellung eines Kohlenstoffdioxidstroms (CG1) unter Verwendung von Kohlenstoffdioxid des zweiten Synthesegasstroms (SG4) und mittels einer Kohlenstoffdioxidabtrenneinheit (205), und
Bearbeitung eines stromab der Bereitstellung des ersten Wasserstoffstroms (HG1) und des Kohlenstoffdioxidstroms (CG1) verbleibenden ersten Restgasstroms (RG2) oder eines Teils hiervon unter Erhalt eines zweiten Wasserstoffstroms (HG2) und eines zweiten Restgasstroms (RG3), **dadurch gekennzeichnet**, dass der zweite Restgasstrom (RG3) zu einer Position direkt stromauf der Bereitstellung des Kohlenstoffdioxidstroms (CG1) zurückgeführt wird.

2. Verfahren (10) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Restgasstrom (RG2) zum Erhalt des zweiten Restgasstroms (RG3) mittels einer zweiten Druckwechseladsorptionseinheit (206') bearbeitet wird.

3. Verfahren (10) nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Synthesegasstroms (SG3) aus einem Einsatzgasstrom (FG), der einen oder mehrere Kohlenwasserstoffe enthält, unter Verwendung einer Autothermreformierung (201) oder Partialoxidation bereitgestellt wird.

4. Verfahren (10) nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Einsatzgasstrom (FG) der Autothermreformierung (201) oder der Partialoxidation ohne vorherige Reformierung zugeführt wird.

5. Verfahren (10) nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass aus dem Einsatzgasstrom (FG) in einer adiabaten Reformiereinheit (200) ein Produktstrom (SG1) zur Zuführung in die autotherme Reformierung (201) oder die Partialoxidation gebildet wird.

6. Verfahren (10) nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Wasserstoffstrom (HG1) stromauf der Bereitstellung des Kohlenstoffdioxidstroms (CG1) bereitgestellt wird.

7. Verfahren (10) nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Bereitstellung des zweiten Synthesegasstroms (SG4) die Konvertierung von Kohlenmonoxid zu Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff unter Verwendung einer Wassergasshiftreaktion umfasst.

8. Verfahren (10) nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite Wasserstoffstrom (HG2) oder ein Teil hiervon einer stofflichen und/oder thermischen Verwertung zugeführt wird.

9. Verfahren (10) nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die stoffliche und/oder thermische Verwertung verfahrensintern erfolgt.

10. Verfahren (10) nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass stromaufwärts der Kohlenstoffdioxidabtrenneinheit (205) eine Trocknungseinheit angeordnet ist.

11. Anlage zur Herstellung von Wasserstoff und/oder Ammoniak, umfassend eine Einrichtung zur Bereitstellung eines ersten Synthesegasstroms (SG3), der Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid aufweist, eine Konvertierungseinrichtung zur Bereitstellung eines zweiten Synthesegasstroms (SG4), der gegenüber dem ersten Synthesegasstrom (SG3) an Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid angereichert und an Kohlenstoffmonoxid abgereichert ist, unter

Verwendung des ersten Synthesegasstroms (SG3) oder eines Teils hiervon, eine erste Druckwechseladsorptionseinheit (204) zur Bereitstellung eines ersten Wasserstoffstroms (HG1) unter Verwendung von Wasserstoff des zweiten Synthesegasstroms (SG4), eine Kohlenstoffdioxidabtrenneinheit (205) zur Bereitstellung eines Kohlenstoffdioxidstroms (CG1) unter Verwendung von Kohlenstoffdioxid des zweiten Synthesegasstroms (SG4), sowie eine Trenneinrichtung, mit der aus einem stromab der Bereitstellung des ersten Wasserstoffstroms (HG1) und des Kohlenstoffdioxidstroms (CG1) verbleibender erster Restgasstrom (RG2) oder eines Teil hiervon unter Erhalt eines zweiten Wasserstoffstroms (HG2) und eines zweiten Restgasstroms (RG3) getrennt werden kann, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie eine Rückführeinrichtung umfasst, über die der zweite Restgasstrom (RG3) zu einer Position direkt stromauf der Bereitstellung des Kohlenstoffdioxidstroms (CG1) zurückführbar ist.

12. Anlage nach Anspruch 11, die zur Durchführung eines Verfahrens (10) nach einem der Ansprüche 1 bis 10 eingerichtet ist.