



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113582200 A

(43) 申请公布日 2021. 11. 02

(21) 申请号 202110729298.X  
(22) 申请日 2021.06.29  
(71) 申请人 福州大学化肥催化剂国家工程研究中心  
地址 350000 福建省福州市鼓楼区工业路523号

B01D 53/047 (2006.01)  
B01D 53/04 (2006.01)  
B01D 53/00 (2006.01)  
B01D 53/22 (2006.01)  
F22B 1/18 (2006.01)

(72) 发明人 江莉龙 罗宇 林立 陈崇启  
(74) 专利代理机构 北京东方芊悦知识产权代理事务所(普通合伙) 11591  
代理人 彭秀丽

(51) Int. Cl.  
C01C 1/04 (2006.01)  
C01B 13/02 (2006.01)  
G25B 1/04 (2021.01)  
G25B 9/65 (2021.01)

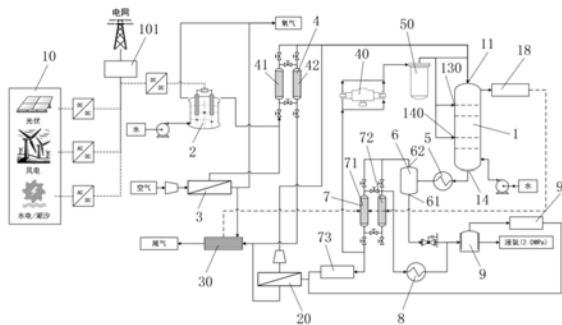
权利要求书4页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

一种耦合氨分离与原料气净化的可再生能源合成氨系统

(57) 摘要

本发明公开了一种耦合氨分离与原料气净化的可再生能源合成氨系统,其氢气和氮气出口分别与除氧除水组件的进气口连通,除氧除水装置的出气口与合成氨塔原料气进入管连通;合成氨塔的产物气出气管依次与第一水冷器、气液分离器连通,气液分离器的排液口与贮槽连通,其排气口与变温吸附组件进气口连通,变温吸附组件的两个出气口分别与贮槽和原料气进入管连通,第二水冷器设置在变温吸附组件与贮槽之间。本发明在原料气的净化工段,将氢气的除氧除水和氮气的二次提纯合并处理,在一套除氧除水装置中进行,简化了原料气净化工艺;在氨分离工段,采用变温吸附结合两次水冷,大幅降低了氨分离工艺的电耗,节约了能源。



1. 一种耦合氨分离与原料气净化的可再生能源合成氨系统,其特征在于,包括合成氨塔(1)、电解水装置(2)、氮源提供装置(3)、除氧除水装置(4)、第一水冷器(5)、气液分离器(6)、变温吸附组件(7)、第二水冷器(8)和贮槽(9),所述电解水装置(2)的氢气出口和氮源提供装置(3)的氮气出口分别与所述除氧除水组件(4)的进气口连通,净化自所述电解水装置(2)的氢气出口和所述氮源提供装置(3)的氮气出口排出气体中混合的氧气,所述除氧除水装置(4)的出气口与所述合成氨塔(1)的原料气进入管(11)连通,原料氢气和氮气经所述除氧除水装置(4)净化后通过所述原料气进入管(11)进入所述合成氨塔(1)进行氨的合成;所述合成氨塔(1)的产物气出气管(14)依次与所述第一水冷器(5)、气液分离器(6)连通,所述气液分离器(6)的出口为两个,分别为排液口(61)和排气口(62),所述排液口(61)与所述贮槽(9)连通,所述排气口(62)与所述变温吸附组件(7)进气口连通,所述变温吸附组件(7)的出气口有两个,分别与所述贮槽(9)和所述原料气进入管(11)连通,所述第二水冷器(8)设置在所述变温吸附组件(7)与所述贮槽(9)之间的连通管路上,在所述合成氨塔(1)内合成的氨混合气中的氨经所述第一水冷器(5)冷凝液化后,连同未液化的气体一起进入所述气液分离器(6)中,其中液氨通过所述出液口(61)进入到所述贮槽(7)中储存,未液化的混合气体进入所述变温吸附组件(7)中,混合气体中的氨气被所述变温吸附组件(7)中的吸附剂吸收并解吸后,经所述第二水冷器(8)液化后进入到所述贮槽(7)中储存,在所述变温吸附组件(7)内脱除了氨气后的混合气体作为循环气体经所述原料气进入管(11)进入所述合成氨塔(1)。

2. 根据权利要求1所述的耦合氨分离与原料气净化的可再生能源合成氨系统,其特征在于,所述除氧除水装置(4)包括并联设置的两个吸附柱,其中一个用于水的吸附,另一个用于水的脱附,分别为第一吸附柱(41)和第二吸附柱(42),每个所述吸附柱内沿气体流动方向分别设有氢气催化氧化催化剂(a)和水吸附剂(b),自所述电解水装置(2)的氢气出口和所述氮源提供装置(3)的氮气出口排出的含有少量氧气的氢氮混合气体进入其中一个所述吸附柱后,在所述氢气催化氧化催化剂(a)作用下,氢氮混合气体中的少量氧气与氢气反应生成水后进入所述水吸附剂(b),产物水被所述水吸附剂(b)吸附后,混合气体通过所述原料气进入管(11)进入所述合成氨塔(1)进行氨的合成,所述吸附剂(b)中吸附水的量达到一定程度后,进行脱附。

3. 根据权利要求2所述的耦合氨分离与原料气净化的可再生能源合成氨系统,其特征在于,所述变温吸附组件(7)包括并联设置的两个变温吸附装置,其中一个用于氨的吸附,另一个用于氨的脱附,分别为第一变温吸附装置(71)和第二变温吸附装置(72),自所述气液分离器(6)的出气口(62)排出的未液化的混合气体进入所述变温吸附组件(7)中的一个变温吸附装置,混合气体中的氨气被所述变温吸附装置中的吸附剂吸收,脱除了氨气后的混合气体作为循环气体经所述原料气进入管(11)进入所述合成氨塔(1),吸附剂中氨气吸附量达到一定程度后,进行脱附解吸,解吸气经所述第二水冷器(8)液化后进入到所述贮槽(9)中存储。

4. 根据权利要求3所述的耦合氨分离与原料气净化的可再生能源合成氨系统,其特征在于,所述合成氨塔(1)包括反应器外筒(12)、反应器内筒(13)、设置在所述反应器外筒(12)上的原料气进入管(11)和产物气出气管(14),所述反应器内筒(13)套装在所述反应器外筒(12)内,所述反应器外筒(12)与所述反应器内筒(13)间形成环隙气流通道I(c),所述

反应器内筒(13)内套装有呈上下隔空布置的n个触媒框(16),其中 $n \geq 2$ ,所述反应器内筒(13)与各所述触媒框(16)间分别形成一环隙气流通道II(d),每个所述触媒框(16)内装设有合成氨催化剂的催化剂床层(150);所述反应器内筒(13)内还设有与所述原料气进入管(11)相连通的中心管(15),所述中心管(15)与其一所述触媒框(16)相连通,各所述触媒框(16)之间形成依次串通的单向气流通道,所述产物气出气管(14)与最后一个参与合成氨反应的所述触媒框(16)的产出气输出端相连通;

所述触媒框(16)内布置若干穿越所有所述触媒框(16)内部的第一换热管束(173),每个所述第一换热管束(173)的一端分别与高压进水管连通,其另一端与蒸汽管组(18)连通;

原料气依次经所述环隙气流通道I(c)和中心管(15)进入与其连通的所述触媒框(16)内进行合成氨反应,反应产物依次通过所述单向气流通道顺次经过各所述触媒框(16)进行合成氨反应,最终产物由所述产物气出气管(14)排出;各所述第一换热管束(173)中高压水吸收来自各所述触媒框(16)内的反应热发生相变,生成高压蒸汽后,自所述蒸汽管组(18)排出。

5. 根据权利要求4所述的耦合氨分离与原料气净化的可再生能源合成氨系统,其特征在于,所述中心管(15)由下至上依次贯穿所有所述触媒框(16)的中部,所述中心管(15)的上端封闭且设置于最上方所述触媒框(16)内部,位于最上方的所述触媒框(16)与所述中心管(15)相导通,其余所述触媒框(16)与所述中心管(15)间分别形成一环隙气流通道III(e),所述环隙气流通道III(e)的一端与其下方相邻的所述触媒框(16)外侧的环隙气流通道II(d)相连通;原料气经最上方所述触媒框(16)进行合成氨反应后,反应产物依次经过其下方的所述触媒框(16)进行至少一次合成氨反应后,最终产物由所述产物气出气管(14)排出。

6. 根据权利要求5所述的耦合氨分离与原料气净化的可再生能源合成氨系统,其特征在于,所述反应器内筒(13)的下部还设有一换热腔(110),所述换热腔(110)位于所述反应器内筒(13)下方,各所述第一换热管束(173)分别贯穿所述换热腔(110),所述换热腔(110)与所述环隙气流通道II(d)和所述环隙气流通道III(e)形成隔离设置,所述中心管(15)和所述原料气进入管(11)分别与所述换热腔(110)相连通;所述换热腔(110)内设置多个竖向平行设置的第二换热管束(120),所述第二换热管束(120)的一端与所述环隙气流通道III(e)连通,其另一端与所述产物气出气管(14)连通。

7. 根据权利要求6所述的耦合氨分离与原料气净化的可再生能源合成氨系统,其特征在于,所述触媒框(16)为3个,自上而下分别为触媒框I(161)、触媒框II(162)和触媒框III(163),位于所述触媒框I(161)外侧部分的所述环隙气流通道II(d)与位于所述触媒框II(162)外侧部分的所述环隙气流通道II(d)连通,位于所述触媒框II(162)内侧部分的所述环隙气流通道III(e)与位于所述触媒框III(163)外侧部分的所述环隙气流通道II(d)连通;原料气由原料气进入管(11)进入所述中心管(15),并径向进入所述触媒框I(161)内进行初步合成氨反应后,反应后混合物I经所述环隙气流通道II(d),径向进入所述触媒框II(162)内进一步反应后,反应后混合物II依次经所述环隙气流通道III(e)和所述环隙气流通道II(d),径向进入所述触媒框III(163)内反应,最终产物自所述产物气出气管(14)排出。

8. 根据权利要求7所述的耦合氨分离与原料气净化的可再生能源合成氨系统,其特征在于,所述反应器外筒(12)上还设有贯穿所述反应器内筒(13)的1#副线进气管(130)和2#副线进气管(140),自所述产物气出气管(14)排出的合成氨产物气经所述气液分离器(6)、

变温吸附组件(7)分离出氨后的混合气体作为循环气分别自所述原料气进入管(11)、1#副线进气管(130)和2#副线进气管(140)进入所述合成氨塔内;所述1#副线进气管(130)与位于所述触媒框I(161)外侧部分的所述环隙气流通道II(b)连通,自所述1#副线进气管(130)进入的循环气与混合物I混合并进行热交换;所述2#副线进气管(140)与位于所述触媒框III(163)外侧部分的所述环隙气流通道II(b)连通,自所述2#副线进气管(140)进入的循环气与混合物II混合并进行热交换。

9.根据权利要求8所述的耦合氨分离与原料气净化的可再生能源合成氨系统,其特征在于,位于所述反应器内筒(13)的下方的所述反应器外筒(12)内设有换热组件(17),所述换热组件(17)包括进水管(171)、储水罐(172)和第一换热管束(173),其中所述第一换热管束(173)包括第一换热管I(1731)、第一换热管II(1732)和第一换热管III(1733),所述储水罐(172)位于所述反应器外筒(12)内部下方,所述进水管(171)穿过所述反应器外筒(12),与所述储水罐(172)连通,为所述储水罐(172)提供高压水,所述储水罐(172)的出水管路上串联有第一阀门(174)和第二阀门(175),其中所述第一阀门(174)靠近所述储水罐(172)设置,所述第一换热管II(1732)与所述第一阀门(174)和第二阀门(175)之间的管路连通,所述第一换热管III(1733)与所述第二阀门(175)的出水端连通,所述第一换热管I(1731)直接与所述储水罐(172)连通。

10.根据权利要求9所述的耦合氨分离与原料气净化的可再生能源合成氨系统,其特征在于,所述第一换热管I(1731)在所述触媒框I(161)内盘旋设置,所述第一换热管II(1732)在所述触媒框II(162)内盘旋设置,所述第一换热管III(1733)在所述触媒框III(163)内盘旋设置。

11.根据权利要求10所述的耦合氨分离与原料气净化的可再生能源合成氨系统,其特征在于,三个所述第一换热管束(173)上远离所述储水罐(172)的一端分别通过三个汽包(19)与所述蒸汽管组(18)中的各蒸汽管道连通,将所述第一换热管束(173)内的蒸汽通过所述汽包(19)分离后分别自所述蒸汽管组(18)中的各蒸汽管道排出;所述蒸汽管组(18)可与所述变温吸附组件(7)的换热腔连通,用于驱动所述变温吸附组件(7)。

12.根据权利要求11所述的耦合氨分离与原料气净化的可再生能源合成氨系统,其特征在于,所述系统还包括膜分离装置(20)和催化燃烧装置(30),经所述变温吸附组件(7)脱除了氨气后作为循环气体的混合气体管道上连通有第一气体驰放管(73),所述贮槽(9)的驰放口处连通有第二气体驰放管(91),所述第一气体驰放管(73)和第二气体驰放管(91)分别与所述膜分离装置(20)连通,驰放气体经所述膜分离装置(20)分离后,分离出的氢气经所述原料气进入管(11)进入所述合成氨塔(1),尾气与经所述氮源提供装置(3)分离出的部分氧气一同进入所述催化燃烧装置(30)内燃烧,其产生的热能辅助驱动所述变温吸附组件(7)。

13.根据权利要求12所述的耦合氨分离与原料气净化的可再生能源合成氨系统,其特征在于,所述系统还包括供电机构(10),所述供电机构(10)与所述电解水装置(2)电性连接,为所述电解水装置(2)电解水提供电能;所述供电机构(10)为光伏、风电、水电、潮汐发电中的一种或几种;

所述供电机构(10)还可通过一逆变器(101)与外部电网电性连接;

所述氮源提供装置(3)为使用空气分离供氮的膜分离装置或变压吸附装置。

14. 根据权利要求13所述的耦合氨分离与原料气净化的可再生能源合成氨系统,其特征在于,所述变温吸附组件(7)的混合气排气口依次联通有循环机(40)和循环油分离器(50)后分别与所述原料气进入管(11)、1#副线进气管(130)和2#副线进气管(140)连通。

## 一种耦合氨分离与原料气净化的可再生能源合成氨系统

### 技术领域

[0001] 本发明涉及清洁能源转化与存储技术领域,具体涉及一种耦合氨分离与原料气净化的可再生能源合成氨系统。

### 背景技术

[0002] 目前,我国风能、太阳能等可再生能源发电行业发展迅速,但这些可再生能源受季节和天气条件的影响而波动较大,与相对稳定的用电需求不完全匹配,为减小可再生能源波动对电网造成的负面影响,经常会产生“弃风”、“弃光”和“弃水”等“三弃”现象,导致可再生能源利用率较低。我国每年“三弃”电力规模高达1000亿千瓦时,相当于三峡电站的年发电量。因此,为难以并网使用的可再生电力能源开拓新的使用领域具有巨大的经济效益和社会效益。

[0003] 采用电解水制氢,可以实现大规模、高效的可再生能源消纳,而将氢气作为能源载体,可提高能源系统韧性,并实现不同区间能量的再分配。但由于氢气密度小、难液化,目前较为成熟的高压储氢需要35-70MPa,需消耗大量压缩功,且质量储氢密度仅5%左右,导致氢气储运成本高。

[0004] 氨是现代工业和农业生产最为基础的化工原料之一,具有易液化、体积能量密度高、无碳排放、不易燃、安全性高等优点,有望作为高效的氢载体应用于新能源领域,解决氢气储运的瓶颈问题。

[0005] 现代工业合成氨采用哈伯-博施(Haber-Bosch)工艺,将氢气和氮气通入高温、高压反应器中发生催化反应制得氨。传统的工艺流程中,氢气是通过化石燃料的催化气化/重整耦合水气变换反应制得的,该过程中排放的大量CO<sub>2</sub>约占全球碳排放的1.2%。因此,针对工业化合成氨存在高能耗、高碳排放等问题,将无碳、清洁的可再生能源电力与合成氨工业有机结合,发展高效、清洁的可再生能源工业化合成氨技术路线对于中国的可持续发展之路具有重大的战略意义。

[0006] 基于可再生能源的合成氨工艺,是用可再生能源发出的电来电解水制取氢气,并利用空气分离技术制取氮气,而后采用哈伯-博施(Haber-Bosch)工艺进行氨合成。目前电解水技术中较为成熟的是碱性电解水和质子交换膜电解水技术,所制取的氢气均包含一定量的氧气和水,而且空气分离所得的氮气中也包含少量的氧气,因此可再生能源合成氨工艺中氢气和氮气的制备均需设置除氧除水装置,以消除氧气和水对合成氨过程的影响,整体系统复杂且设备数量多,不利于可再生能源合成氨工艺过程的小型化推广。另一方面,采用中低压合成氨工艺和高压电解水工艺,可以使得制取氢气的压力和合成氨反应压力相匹配,省却氢气增压的设备,简化工艺并减少电耗,但传统合成氨工艺中采用冷却液化的方法进行氨分离,冷冻机功耗大,随着合成氨压力降低而升高,因此冷冻机功耗是影响中低压合成氨技术经济性的关键因素之一。

## 发明内容

[0007] 本发明旨在解决可再生能源合成氨工艺中原料气净化工段所需设备多,且中低压合成氨工艺中氨分离能耗高的问题,提出一种高效节能的耦合氨分离与原料气净化的可再生能源合成氨系统。

[0008] 本发明采用如下技术方案:

[0009] 一种耦合氨分离与原料气净化的可再生能源合成氨系统,包括合成氨塔、电解水装置、氮源提供装置、除氧除水装置、第一水冷器、气液分离器、变温吸附组件、第二水冷器和贮槽,所述电解水装置的氢气出口和氮源提供装置的氮气出口分别与所述除氧除水组件的进气口连通,净化自所述电解水装置的氢气出口和所述氮源提供装置的氮气出口排出气体中混合的氧气,所述除氧除水装置的出气口与所述合成氨塔的原料气进入管连通,原料氢气和氮气经所述除氧除水装置净化后通过所述原料气进入管进入所述合成氨塔进行氨的合成;所述合成氨塔的产物气出气管依次与所述第一水冷器、气液分离器连通,所述气液分离器的出口为两个,分别为排液口和排气口,所述排液口与所述贮槽连通,所述排气口与所述变温吸附组件进气口连通,所述变温吸附组件的出气口有两个,分别与所述贮槽和所述原料气进入管连通,所述第二水冷器设置在所述变温吸附组件与所述贮槽之间的连通管路上,在所述合成氨塔内合成的氨混合气中的氨经所述第一水冷器冷凝液化后,连同未液化的气体一起进入所述气液分离器中,其中液氨通过所述出液口进入到所述贮槽中储存,未液化的混合气体进入所述变温吸附组件中,混合气体中的氨气被所述变温吸附组件中的吸附剂吸收并解吸后,经所述第二水冷器液化后进入到所述贮槽中储存,在所述变温吸附组件内脱除了氨气后的混合气体作为循环气体经所述原料气进入管进入所述合成氨塔。

[0010] 所述除氧除水装置包括并联设置的两个吸附柱,其中一个用于水的吸附,另一个用于水的脱附,分别为第一吸附柱和第二吸附柱,每个所述吸附柱内沿气体流动方向分别设有氢气催化氧化催化剂和水吸附剂,自所述电解水装置的氢气出口和所述氮源提供装置的氮气出口排出的含有少量氧气的氢氮混合气体进入其中一个所述吸附柱后,在所述氢气催化氧化催化剂作用下,氢氮混合气体中的少量氧气与氢气反应生成水后进入所述水吸附剂,产物水被所述水吸附剂吸附后,混合气体通过所述原料气进入管进入所述合成氨塔进行氨的合成,所述吸附剂中吸附水的量达到一定程度后,进行脱附。

[0011] 所述变温吸附组件包括并联设置的两个变温吸附装置,其中一个用于氨的吸附,另一个用于氨的脱附,分别为第一变温吸附装置和第二变温吸附装置,自所述气液分离器的出气口排出的未液化的混合气体进入所述变温吸附组件中的一个变温吸附装置,混合气体中的氨气被所述变温吸附装置中的吸附剂吸收,脱除了氨气后的混合气体作为循环气体经所述原料气进入管进入所述合成氨塔,吸附剂中氨气吸附量达到一定程度后,进行脱附解吸,解吸气经所述第二水冷器液化后进入到所述贮槽中存储。

[0012] 所述合成氨塔包括反应器外筒、反应器内筒、设置在所述反应器外筒上的原料气进入管和产物气出气管,所述反应器内筒套装在所述反应器外筒内,所述反应器外筒与所述反应器内筒间形成环隙气流通道I,所述反应器内筒内套装有呈上下隔空布置的n个触媒框,其中 $n \geq 2$ ,所述反应器内筒与各所述触媒框间分别形成一环隙气流通道II,每个所述触媒框内装设有合成氨催化剂的催化剂床层;所述反应器内筒内还设有与所述原料气进入管相连通的中心管,所述中心管与其一所述触媒框相连通,各所述触媒框之间形成依次串通

的单向气流通道,所述产物气出气管与最后一个参与合成氨反应的所述触媒框的产出气输出端相连通;

[0013] 所述触媒框内布置若干穿越所有所述触媒框内部的第一换热管束,每个所述第一换热管束的一端分别与高压进水管连通,其另一端与蒸汽管组连通;

[0014] 原料气依次经所述环隙气流通道I和中心管进入与其连通的所述触媒框内进行合成氨反应,反应产物依次通过所述单向气流通道顺次经过各所述触媒框进行合成氨反应,最终产物由所述产物气出气管排出;各所述第一换热管束中高压水吸收来自各所述触媒框内的反应热发生相变,生成高压蒸汽后,自所述蒸汽管组排出。

[0015] 所述中心管由下至上依次贯穿所有所述触媒框的中部,所述中心管的上端封闭且设置于最上方所述触媒框内部,位于最上方的所述触媒框与所述中心管相导通,其余所述触媒框与所述中心管间分别形成一环隙气流通道III,所述环隙气流通道III的一端与其下方相邻的所述触媒框外侧的环隙气流通道II相连通;原料气经最上方所述触媒框进行合成氨反应后,反应产物依次经过其下方的所述触媒框进行至少一次合成氨反应后,最终产物由所述产物气出气管排出。

[0016] 所述反应器内筒的下部还设有一换热腔,所述换热腔位于所述反应器内筒下方,各所述第一换热管束分别贯穿所述换热腔,所述换热腔与所述环隙气流通道II和所述环隙气流通道III形成隔离设置,所述中心管和所述原料气进入管分别与所述换热腔相连通;所述换热腔内设置多个竖向平行设置的第二换热管束,所述第二换热管束的一端与所述环隙气流通道III连通,其另一端与所述产物气出气管连通。

[0017] 所述触媒框为3个,自上而下分别为触媒框I、触媒框II和触媒框III,位于所述触媒框I外侧部分的所述环隙气流通道II与位于所述触媒框II外侧部分的所述环隙气流通道II连通,位于所述触媒框II内侧部分的所述环隙气流通道III与位于所述触媒框III外侧部分的所述环隙气流通道II连通;原料气由原料气进入管进入所述中心管,并径向进入所述触媒框I内进行初步合成氨反应后,反应后混合物I经所述环隙气流通道II,径向进入所述触媒框II内进一步反应后,反应后混合物II依次经所述环隙气流通道III和所述环隙气流通道II,径向进入所述触媒框III内反应,最终产物自所述产物气出气管排出。

[0018] 所述反应器外筒上还设有贯穿所述反应器内筒的1#副线进气管和2#副线进气管,自所述产物气出气管排出的合成氨产物气经所述气液分离器、变温吸附组件分离出氨后的混合气体作为循环气分别自所述原料气进入管、1#副线进气管和2#副线进气管进入所述合成氨塔内;所述1#副线进气管与位于所述触媒框I外侧部分的所述环隙气流通道II连通,自所述1#副线进气管进入的循环气与混合物I混合并进行热交换;所述2#副线进气管与位于所述触媒框III外侧部分的所述环隙气流通道II连通,自所述2#副线进气管进入的循环气与混合物II混合并进行热交换。

[0019] 位于所述反应器内筒的下方的所述反应器外筒内设有换热组件,所述换热组件包括进水管、储水罐和第一换热管束,其中所述第一换热管束包括第一换热管I、第一换热管II和第一换热管III,所述储水罐位于所述反应器外筒内部下方,所述进水管穿过所述反应器外筒,与所述储水罐连通,为所述储水罐提供高压水,所述储水罐的出水管路上串联有第一阀门和第二阀门,其中所述第一阀门靠近所述储水罐设置,所述第一换热管II与所述第一阀门和第二阀门之间的管路连通,所述第一换热管III与所述第二阀门的出水端连通,所



述第一换热管I直接与所述储水罐连通。

[0020] 所述第一换热管I在所述触媒框I内盘旋设置,所述第一换热管II在所述触媒框II内盘旋设置,所述第一换热管III在所述触媒框III内盘旋设置。

[0021] 三个所述第一换热管束上远离所述储水罐的一端分别通过三个汽包与所述蒸汽管组中的各蒸汽管道连通,将所述第一换热管束内的蒸汽通过所述汽包分离后分别自所述蒸汽管组中的各蒸汽管道排出;所述蒸汽管组可与所述变温吸附组件的换热腔连通,用于驱动所述变温吸附组件。

[0022] 所述系统还包括膜分离装置和催化燃烧装置,经所述变温吸附组件脱除了氨气后作为循环气体的混合气体管道上连通有第一气体驰放管,所述贮槽的驰放口处连通有第二气体驰放管,所述第一气体驰放管和第二气体驰放管分别与所述膜分离装置连通,驰放气体经所述膜分离装置分离后,分离出的氢气经所述原料气进入管进入所述合成氨塔,尾气与经所述氮源提供装置分离出的部分氧气一同进入所述催化燃烧装置内燃烧,其产生的热能辅助驱动所述变温吸附组件。

[0023] 所述系统还包括供电机构,所述供电机构与所述电解水装置电性连接,为所述电解水装置电解水提供电能;所述供电机构为光伏、风电、水电、潮汐发电中的一种或几种。

[0024] 所述供电机构还可通过一逆变器与外部电网电性连接。

[0025] 所述氮源提供装置为使用空气分离供氮的膜分离装置或变压吸附装置。

[0026] 所述变温吸附组件的混合气排气口依次联通有循环机和循环油分离器后分别与所述原料气进入管、1#副线进气管和2#副线进气管连通。

[0027] 本发明技术方案,具有如下优点:

[0028] A、本发明可再生能源合成氨系统,在原料气的净化工段,将氢气的除氧除水和氮气的二次提纯合并处理,在一套除氧除水装置中进行,采用变压吸附原理,在吸附柱中同时装填有氢气催化氧化催化剂和针对水的吸附剂,简化了原料气净化工艺;在合成氨出口气体的氨分离工段,采用变温吸附结合两次水冷的工艺设计,大幅降低了氨分离工艺的电耗,节约了能源。与传统的冷却分离相比,采用变温吸附并结合两次水冷可降低循环气中的氨浓度,从而提高合成氨工艺的单程转化率。

[0029] B、本发明可再生能源合成氨系统中的合成氨塔,可进行高效的热传递,预热原料气,具有节能降耗的优点。第一换热管束穿过催化剂床,催化剂反应热通过与第一换热管束内流动水热交换,实现了热量传递,反应后出催化剂床的产物气通过第二换热管束对经过的原料气进行热交换,原料气经预热后再进入催化剂床,利于氨合成反应的进行,具有节能降耗的优点。

[0030] C、本发明可再生能源合成氨系统中的合成氨塔,在径向催化剂床内布置通有冷水的多个第一换热管束,通过控制阀门调节不同位置第一换热管束的压力来调控催化剂床层温度和调节副产蒸汽等级,第一换热管束贯穿各个催化剂床层,充分回收催化剂床层出口产物气余热。

[0031] D、现有的合成氨技术中,主要通过合成氨塔内换热器以及废热锅炉来实现热量回收,工艺复杂且设备多,针对可再生能源合成氨的应用场景,合成氨工业需朝着小型化、分布式的发展方向,采用本发明的合成氨塔,可以省却废热锅炉,有效简化工艺流程,且合成氨塔内温度调控更精确,转化率高,能量效率高。

[0032] E、本发明可再生能源合成氨系统,弛放气采用膜分离技术进行回收氢气,膜分离装置分离出的尾气和除氧除水装置的尾气用于催化燃烧,所放热量辅助驱动变温吸附组件的变温吸附,降低系统能耗;将合成氨反应热用于副产蒸汽,亦可驱动变温吸附组件的变温吸附,实现热量的自给和能量的高效利用。

[0033] F、本发明中可再生能源合成氨系统,可再生能源包括但不限于光伏、风电、水电、潮汐能发电等,可选择并网和离网两个模式:并网模式下,可再生能源在电网允许的容量范围内并网,多余电力用于电解水制氢,在可再生能源电力不足时还可利用电网电力满足基本生产需求,尤其是利用波谷电价提高经济性;离网模式下,可再生能源电力全部用于电解水制氢合成氨。

[0034] G、本发明电解水操作在0.1-10MPa压力下,与合成氨过程的压力匹配,无需对氢气进行额外增压,与现有技术相比,本发明可省去电解水和合成氨中间的增压过程,即无需压缩机及配套设备。

[0035] H、本发明的整套系统除了能够在低温低压条件下高效合成氨,还能够副产高压蒸汽和高纯氧,具有高能量效率、高经济效益的特点。

## 附图说明

[0036] 为了更清楚地说明本发明具体实施方式,下面将对具体实施方式中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图是本发明的一些实施方式,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0037] 图1为本发明可再生能源合成氨系统整体结构示意图;

[0038] 图2为本发明中除氧除水装置的吸附柱结构示意图;

[0039] 图3为本发明中合成氨塔整体结构示意图。

[0040] 图中标识如下:

[0041] 1-合成氨塔

[0042] 11-原料气进入管;12-反应器外筒;13-反应器内筒;14-产物气出气管;15-中心管;16-触媒框,161-触媒框I,162-触媒框II,163-触媒框III;17-换热组件,171-进水管,172-储水罐,173-第一换热管束,1731-第一换热管I,1732-第一换热管II,1733-第一换热管III,174-第一阀门,175-第二阀门;18-蒸汽管组;19-汽包;110-换热腔;120-第二换热管束;130-1#副线进气管,140-2#副线进气管,150-催化剂床层;

[0043] 2-电解水装置;3-氮源提供装置;4-除氧除水装置,41-第一吸附柱,42-第二吸附柱;5-第一水冷器;6-气液分离器,61-出液口,62-出气口;7-变温吸附组件,71-第一变温吸附装置,72-第二变温吸附装置,73-第一气体弛放管;8-第二水冷器;9-贮槽,91-第二气体弛放管;10-供电机构,101-逆变器;20-膜分离装置;30-催化燃烧装置;40-循环机;50-循环油分离器;

[0044] a-氢气催化氧化催化剂,b-水吸附剂,c-环隙气流通道I,d-环隙气流通道II,e-环隙气流通道III。

## 具体实施方式

[0045] 下面将结合附图对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施

例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0046] 如图1所示,本发明提供了一种耦合氨分离与原料气净化的可再生能源合成氨系统,包括合成氨塔1、电解水装置2、氮源提供装置3、除氧除水装置4、第一水冷器5、气液分离器6、变温吸附组件7、第二水冷器8和贮槽9,电解水装置2的氢气出口和氮源提供装置3的氮气出口分别与除氧除水组件4的进气口连通,净化自电解水装置2的氢气出口和氮源提供装置3的氮气出口排出气体中混合的氧气,除氧除水装置4的出气口与合成氨塔1的原料气进入管11连通,原料氢气和氮气经除氧除水装置4净化后通过原料气进入管11进入合成氨塔1进行氨的合成;合成氨塔1的产物气出气管14依次与第一水冷器5、气液分离器6连通,气液分离器6的出口为两个,分别为排液口61和排气口62,排液口61与贮槽9连通,排气口62与变温吸附组件7进气口连通,变温吸附组件7的出气口有两个,分别与贮槽9和原料气进入管11连通,第二水冷器8设置在变温吸附组件7与贮槽9之间的连通管路上,在合成氨塔1内合成的氨混合气中的氨经第一水冷器5冷凝液化后,连同未液化的气体一起进入气液分离器6中,其中液氨通过出液口61进入到贮槽7中储存,未液化的混合气体进入变温吸附组件7中,混合气体中的氨气被变温吸附组件7中的吸附剂吸收并解吸后,经第二水冷器8液化后进入到贮槽7中储存,在变温吸附组件7内脱除了氨气后的混合气体作为循环气体经原料气进入管11进入合成氨塔1。本发明可再生能源合成氨系统,在原料气的净化工段,将氢气的除氧除水和氮气的二次提纯合并处理,在一套除氧除水装置中进行,采用变压吸附原理,在吸附柱中同时装填有氢气催化氧化催化剂和针对水的吸附剂,简化了原料气净化工艺;在合成氨出口气体的氨分离工段,采用变温吸附结合两次水冷的工艺设计,大幅降低了氨分离工艺的电耗,节约了能源,降低了循环气中氨浓度,提高了合成氨工艺的单程转化率。

[0047] 进一步地,除氧除水装置4包括并联设置的两个吸附柱,其中一个用于水的吸附,另一个用于水的脱附,分别为第一吸附柱41和第二吸附柱42,如图2所示,每个吸附柱内沿气体流动方向分别设有氢气催化氧化催化剂a和水吸附剂b,自电解水装置2的氢气出口和氮源提供装置3的氮气出口排出的含有少量氧气的氢氮混合气体进入其中一个吸附柱后,在氢气催化氧化催化剂a作用下,氢氮混合气体中的少量氧气与氢气反应生成水后进入水吸附剂b,产物水被水吸附剂b吸附后,混合气体通过原料气进入管11进入合成氨塔1进行氨的合成,吸附剂b中吸附水的量达到一定程度后,进行脱附。

[0048] 变温吸附组件7包括并联设置的两个变温吸附装置,其中一个用于氨的吸附,另一个用于氨的脱附,分别为第一变温吸附装置71和第二变温吸附装置72,自气液分离器6的排气口62排出的未液化的混合气体进入变温吸附组件7中的一个变温吸附装置,混合气体中的氨气被变温吸附装置中的吸附剂吸收,脱除了氨气后的混合气体作为循环气体经原料气进入管11进入合成氨塔1,吸附剂中氨气吸附量达到一定程度后,进行脱附解吸,解吸气经第二水冷器8液化后进入到贮槽9中存储。

[0049] 如图3所示,合成氨塔1包括反应器外筒12、反应器内筒13、设置在反应器外筒12上的原料气进入管11和产物气出气管14,反应器内筒13套装在反应器外筒12内,反应器外筒12与反应器内筒13间形成环隙气流通道Ic,反应器内筒13内套装有呈上下隔空布置的n个触媒框16,其中 $n \geq 2$ ,反应器内筒13与各触媒框16间分别形成一环隙气流通道II d,每个触媒框16内装设有合成氨催化剂的催化剂床层150;反应器内筒13内还设有与原料气进入管

11相连通的中心管15,中心管15与其一触媒框16相连通,各触媒框16之间形成依次串通的单向气流通道,产物气出气管14与最后一个参与合成氨反应的触媒框16的产出气输出端相连通。触媒框16内布置若干穿越所有触媒框16内部的第一换热管束173,每个第一换热管束173的一端分别与高压进水管连通,其另一端与蒸汽管组18连通。原料气依次经环隙气流通道Ic和中心管15进入与其连通的触媒框16内进行合成氨反应,反应产物依次通过单向气流通道顺次经过各触媒框16进行合成氨反应,最终产物由产物气出气管14排出;各第一换热管束173中高压水吸收来自各触媒框16内的反应热发生相变,生成高压蒸汽后,自蒸汽管组18排出。本发明可再生资源合成氨系统中的合成氨塔,可进行高效的热传递,预热原料气,具有节能降耗的优点。第一换热管束穿过催化剂床,催化剂反应热通过与第一换热管束内流动水热交换,实现了热量传递,反应后出催化剂床的产物气通过第二换热管束对经过的原料气进行热交换,原料气经预热后再进入催化剂床,利于氨合成反应的进行,具有节能降耗的优点。

[0050] 中心管15由下至上依次贯穿所有触媒框16的中部,中心管15的上端封闭且设置于最上方触媒框16内部,位于最上方的触媒框16与中心管15相导通,其余触媒框16与中心管15间分别形成一环隙气流通道IIIe,环隙气流通道IIIe的一端与其下方相邻的触媒框16外侧的环隙气流通道II d相连通;原料气经最上方触媒框16进行合成氨反应后,反应产物依次经过其下方的触媒框16进行至少一次合成氨反应后,最终产物由产物气出气管14排出。

[0051] 反应器内筒13的下部还设有一换热腔110,换热腔110位于反应器内筒13下方,各第一换热管束173分别贯穿换热腔110,换热腔110与环隙气流通道II d和环隙气流通道IIIe形成隔离设置,中心管15和原料气进入管11分别与换热腔110相连通;换热腔110内设置多个竖向平行设置的第二换热管束120,第二换热管束120的一端与环隙气流通道IIIe连通,其另一端与产物气出气管14连通。

[0052] 本发明中触媒框16为3个,自上而下分别为触媒框I161、触媒框II 162和触媒框III 163,位于触媒框I161外侧部分的环隙气流通道II d与位于触媒框II 162外侧部分的环隙气流通道II d连通,位于触媒框II 162内侧部分的环隙气流通道IIIe与位于触媒框III 163外侧部分的环隙气流通道II d连通;原料气由原料气进入管11进入中心管15,并径向进入触媒框I 161内进行初步合成氨反应后,反应后混合物I经环隙气流通道II d,径向进入触媒框II 162内进一步反应后,反应后混合物II依次经环隙气流通道IIIe和环隙气流通道II d,径向进入触媒框III 163内反应,最终产物自产物气出气管14排出。

[0053] 反应器外筒12上还设有贯穿反应器内筒13的1#副线进气管130和2#副线进气管140,自产物气出气管14排出的合成氨产物气经气液分离器6、变温吸附组件7分离出氨后的混合气体作为循环气分别自原料气进入管11、1#副线进气管130和2#副线进气管140进入所述成氨塔内;1#副线进气管130与位于触媒框I161外侧部分的环隙气流通道II b连通,自1#副线进气管130进入的循环气与混合物I混合并进行热交换;2#副线进气管140与位于触媒框III 163外侧部分的环隙气流通道II b连通,自2#副线进气管140进入的循环气与混合物II混合并进行热交换。

[0054] 位于所述反应器内筒13的下方的反应器外筒12内设有换热组件17,换热组件17包括进水管171、储水罐172和第一换热管束173,其中第一换热管束173包括第一换热管I 1731、第一换热管II 1732和第一换热管III 1733,储水罐172位于反应器外筒12内部下方,进

水管171穿过反应器外筒12,与储水罐172连通,为储水罐172提供高压水,储水罐172的出水管路上串联有第一阀门174和第二阀门175,其中第一阀门174靠近储水罐172设置,第一换热管Ⅱ1732与第一阀门174和第二阀门175之间的管路连通,第一换热管Ⅲ1733与第二阀门175的出水端连通,第一换热管Ⅰ1731直接与储水罐172连通。第一换热管Ⅰ1731在触媒框Ⅰ161内盘旋设置,第一换热管Ⅱ1732在触媒框Ⅱ162内盘旋设置,第一换热管Ⅲ1733在触媒框Ⅲ163内盘旋设置,以增加换热管与反应气体的接触面积。本发明中的合成氨塔,在径向催化剂床内布置通有冷水的多个第一换热管束,通过控制阀门调节不同位置第一换热管束的压力来调控催化剂床层温度和调节副产蒸汽等级,第一换热管束贯穿各个催化剂床层,充分回收催化剂床层出口产物气余热。

[0055] 三个第一换热管束173上远离储水罐172的一端分别通过三个汽包19与蒸汽管组18中的各蒸汽管道连通,将第一换热管束173内的蒸汽通过汽包19分离后分别自蒸汽管组18中的各蒸汽管道排出;蒸汽管组18可与变温吸附组件7的换热腔连通,用于驱动变温吸附组件7。

[0056] 现有的合成氨技术中,主要通过合成氨塔内换热器以及废热锅炉来实现热量回收,工艺复杂且设备多,针对可再生能源合成氨的应用场景,合成氨工业需朝着小型化、分布式的方向发展,采用本发明的合成氨塔,可以省却废热锅炉,有效简化工艺流程,且合成氨塔内温度调控更精确,转化率高,能量效率高。

[0057] 所述系统还包括膜分离装置20和催化燃烧装置30,经变温吸附组件7脱除了氨气后作为循环气体的混合气体管道上连通有第一气体驰放管73,贮槽9的驰放口处连通有第二气体驰放管91,第一气体驰放管73和第二气体驰放管91分别与膜分离装置20连通,驰放气体经膜分离装置20分离后,分离出的氢气经原料气进入管11进入合成氨塔1,尾气与经氮源提供装置3分离出的部分氧气一同进入催化燃烧装置30内燃烧,其产生的热能辅助驱动变温吸附组件7。

[0058] 所述系统还包括供电机构10,供电机构10与电解水装置2电性连接,为电解水装置2电解水提供电能;供电机构10为光伏、风电、水电、潮汐发电中的一种或几种。供电机构10还可通过一逆变器101与外部电网电性连接。本发明中可再生能源合成氨系统,可再生能源包括但不限于光伏、风电、水电、潮汐能发电等。光伏通过DC-DC转换器,风电和水电通过AC-DC转换器,与经过逆变器101的电网电力并入一条总线上,再通过DC-DC转换器驱动高压电解水装置2工作。可再生能源的接入可分为离网和并网两种模式:离网模式下,可再生能源电力全部用于电解水制氢合成氨。并网模式下,可再生能源在电网允许的容量范围内并网,多余电力用于电解水制氢,在可再生能源电力不足时可利用电网电力满足基本的制氢生产需求,尤其是利用波谷电价提高本系统工艺的经济性,还能够起到调节可再生能源电力与电网负荷平衡的作用。

[0059] 氮源提供装置3为使用空气分离供氮的膜分离装置或变压吸附装置。外部净化后的水经过压缩机加压,送入高压电解水装置2分解为氢气和氧气,氢气与空气分离供氮装置产生的氮气按一定比例混合后形成合成氨原料气,送入后端的合成氨工段。本发明电解水操作在0.1-10MPa压力下,与合成氨过程的压力匹配,无需对氢气进行额外增压,与现有技术相比,本发明可省去电解水和合成氨中间的增压过程,即无需压缩机及配套设备。电解水和空气分离供氮装置均可副产高纯氧气,合成氨原料气中的氢气还可以来自工业副产氢。

[0060] 另外,变温吸附组件7的混合气排气口依次联通有循环机40和循环油分离器50后分别与原料气进入管11、1#副线进气管130和2#副线进气管140连通,变温吸附组件7出口气体一部分作为弛放气排出,一部分作为循环气经过循环机40和循环油分离器50后,通过原料气进入管11、1#副线进气管130和2#副线进气管140进入合成氨塔,实现塔内部温度分布的调控。

[0061] 本发明中氮气可来源于现场空气分离以及直接购置的液氮,若采用现场空气分离,可使用膜分离技术、变压吸附、深冷技术等。

[0062] 本发明的整套系统除了能够在低温低压条件下高效合成氨,还能够副产高压蒸汽和高纯氧,具有高能量效率、高经济效益的特点。对弛放气采用膜分离技术回收氢气,并将膜分离尾气用于催化燃烧,用合成氨塔副产蒸汽与催化燃烧的热量驱动变温吸附组件,实现热量的自给和能量的高效利用。

[0063] 实施例1:

[0064] 在并网模式下,可再生能源在电网允许的容量范围内并网,多余电力用于电解水制氢,在可再生能源电力不足时还可利用电网电力满足基本生产需求,尤其是利用波谷电价提高经济性,还能够起到调节可再生能源电力与电网负荷平衡的作用。

[0065] 电解水装置工作压力10MPa,工作温度80℃,产生的氢气纯度99.5%;

[0066] 空气膜分离得到的氮气纯度95%;

[0067] 除氧除水装置的收率为82%,尾气压力为5MPa;

[0068] 原料气氢氮体积比为2.5:1,原料气与循环气的比例为1:2;

[0069] 循环气的分配比例:原料气进入管90%、1#副线进气管5%、2#副线进气管5%;

[0070] 合成氨压力10MPa,氨转化率34%。

[0071] 实施例2:

[0072] 电解水装置工作压力8MPa,工作温度80℃,产生的氢气纯度99%;

[0073] 空气变压吸附技术得到的氮气纯度98%;

[0074] 采用合成氨的弛放气进行除氧除水装置的脱附吹扫,除氧除水装置的收率为82%,尾气压力为5MPa;

[0075] 原料气氢氮体积比为2.5:1,原料气与循环气的比例为1:2.1;

[0076] 循环气的分配比例:原料气进入管92%、1#副线进气管2%、2#副线进气管6%;

[0077] 合成氨压力8MPa,氨转化率28%;

[0078] 氨分离工段中水冷器温度30℃,变温吸附的脱附温度为260℃,吸附温度为40℃;

[0079] 膜分离装置的氢气收率为86%,富氢侧压力为6MPa。

[0080] 实施例3:

[0081] 电解水装置工作压力7MPa,工作温度80℃,产生的氢气纯度99%;

[0082] 空气分离采用多级膜分离技术,得到的氮气纯度97%;

[0083] 采用膜分离装置的尾气对除氧除水装置进行脱附吹扫,除氧除水装置收率为90%,尾气压力为3.5MPa;

[0084] 原料气氢氮体积比为2.5:1,原料气与循环气的比例为1:2.5;

[0085] 循环气的分配比例:原料气进入管88%、1#副线进气管5%、2#副线进气管7%;

[0086] 合成氨压力7MPa,氨转化率25%;

- [0087] 氨分离工段中水冷器温度30℃,变温吸附的脱附温度为300℃,吸附温度为40℃;
- [0088] 膜分离装置的氢气收率为90%,富氢侧压力为5MPa。
- [0089] 实施例4:
- [0090] 电解水装置工作压力5MPa,工作温度80℃,产生的氢气纯度99%;
- [0091] 空气变压吸附得到的氮气纯度97%;
- [0092] 采用合成氨弛放气对除氧除水装置进行脱附吹扫,除氧除水装置收率为90%,尾气压力为3MPa;
- [0093] 原料气氢氮体积比为2.5:1,原料气与循环气的比例为1:2.6;
- [0094] 循环气的分配比例:原料气进入管90%、1#副线进气管2%、2#副线进气管8%;
- [0095] 合成氨压力5MPa,氨转化率12%;
- [0096] 氨分离工段中水冷器温度30℃,变温吸附的脱附温度为260℃,吸附温度为40℃;
- [0097] 膜分离装置的氢气收率为90%,富氢侧压力为3MPa。
- [0098] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明的保护范围之内。

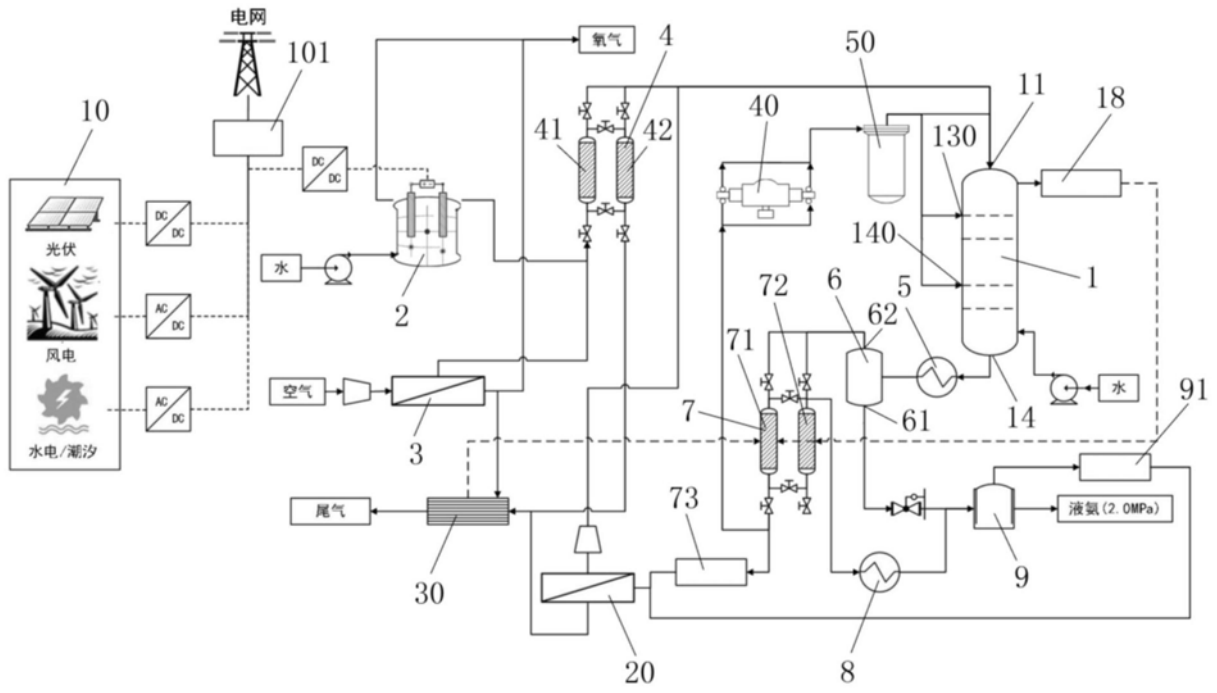


图1

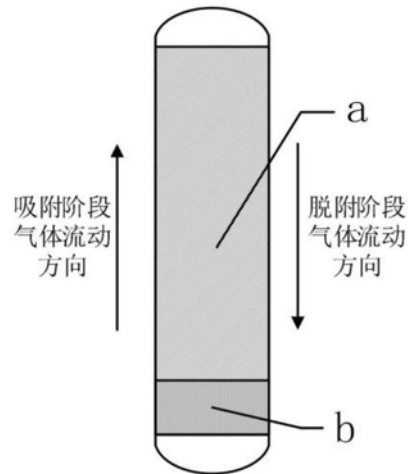


图2



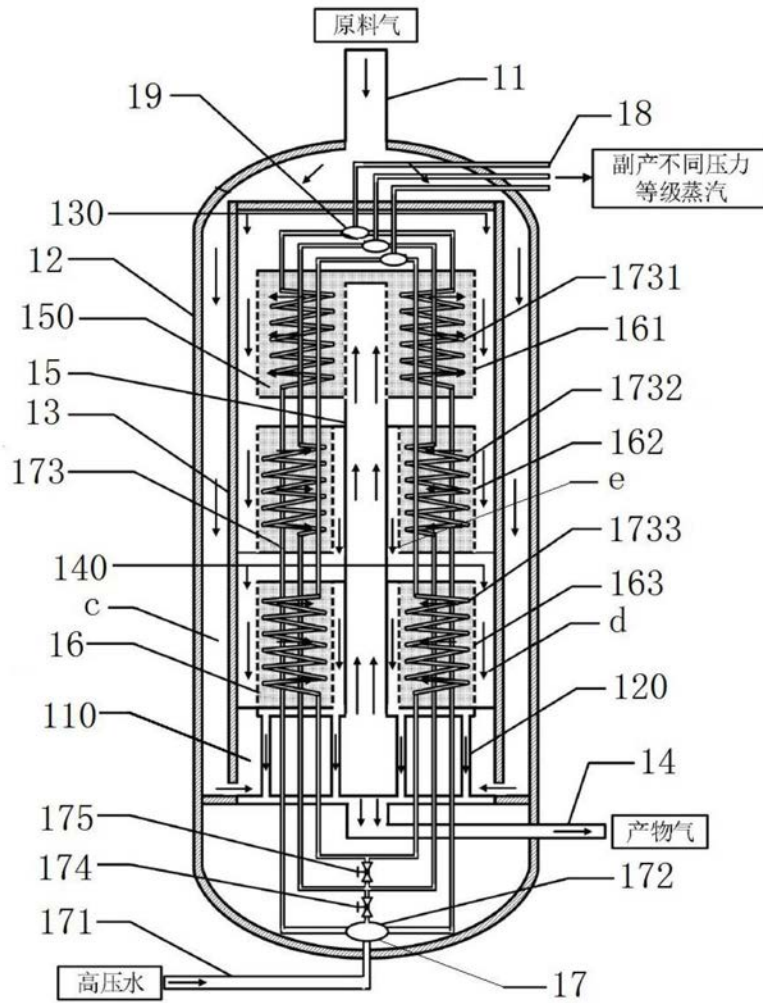


图3