

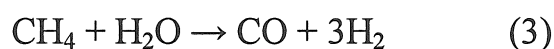
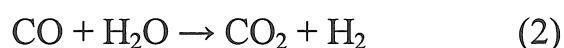
Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất đồng thời amoniac, ure và metanol, quy trình này bắt đầu từ việc sản xuất khí tổng hợp. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến việc sử dụng kết hợp thiết bị trùng chỉnh bằng nhiệt tự động (ATR - auto-thermal reformer) và thiết bị trùng chỉnh metan bằng hơi nước (SMR - steam methane reformer) trước đây để tạo ra khí tổng hợp cần thiết cho một loạt các hỗn hợp của sản phẩm amoniac, ure và metanol.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Quá trình trùng chỉnh bằng nhiệt tự động là kỹ thuật thường được sử dụng để sản xuất khí tổng hợp, trong đó sự chuyển hóa nguyên liệu hydrocacbon, trong trường hợp này khí tự nhiên, được thực hiện trong một thùng phản ứng duy nhất thông qua việc kết hợp đốt cháy một phần và trùng chỉnh bằng hơi nước đoạn nhiệt. Việc đốt cháy nguyên liệu hydrocacbon được thực hiện với các lượng không khí, không khí được làm giàu hoặc oxy ở dưới mức tỷ lượng bởi các phản ứng đốt trong khu vực đốt cháy của buồng đốt. Quá trình trùng chỉnh bằng hơi nước của nguyên liệu hydro được đốt cháy một phần sau đó được tiến hành tại tầng cố định của chất xúc tác trùng chỉnh bằng hơi nước.

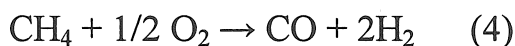
Trong quá trình trùng chỉnh bằng hơi nước, khí tổng hợp được tạo ra từ nguyên liệu hydrocacbon bằng các phản ứng:



Các phản ứng được thực hiện trong thùng phản ứng được gia nhiệt bên ngoài, thiết bị trùng chỉnh metan bằng hơi nước (SMR), mà là thiết bị trùng chỉnh đầu tiên. Nguyên liệu cấp cho thiết bị trùng chỉnh đầu tiên có thể là

nguyên liệu hydrocacbon đã khử lưu huỳnh trộn với hơi nước hoặc khí được chuyển hóa một phần từ bước tiền trùng chỉnh trước đó. Thiết bị trùng chỉnh đầu tiên là thiết bị trùng chỉnh dạng ống được đốt bao gồm các ống đổ đầy chất xúc tác đặt trong một buồng đốt được gia nhiệt bởi một hoặc nhiều đèn khí. Thiết bị này hoạt động dưới các điều kiện trong đó nhiệt độ dòng ra của các ống đổ đầy chất xúc tác là tương đối cao, thường nằm trong khoảng từ 650 đến 950°C.

Trong quá trình trùng chỉnh bằng nhiệt tự động, các phản ứng trùng chỉnh bằng hơi nước ở trên (1)-(3) được bổ sung thêm phản ứng đốt một phần, mà có thể được biểu diễn bằng phản ứng:



Đơn đã được công bố của chủ đơn WO 2013/013895 A1 mô tả quy trình linh hoạt để sản xuất khí tổng hợp (khí tổng hợp) từ nguyên liệu hydrocacbon. Quy trình này đặc biệt phù hợp cho các nhà máy sản xuất metanol, amoniac và hydrocacbon lỏng có quy mô lớn. Khí tổng hợp được tạo ra trong hai bước trùng chỉnh bằng hơi nước một dòng. Quy trình này theo đơn đã được công bố có thể được sử dụng để tổng hợp amoniac, metanol, dimetyl ete (DME), các hydrocacbon lỏng và hỗn hợp của chúng.

Nhiều quy trình khác nhau để sản xuất đồng thời amoniac và ure và sản xuất đồng thời metanol và amoniac đã được biết đến. Do đó, quy trình để sản xuất kết hợp amoniac và ure qua tổng hợp carbamat đã được biết đến trong đơn yêu cầu cấp patent Mỹ US 2001/0002245 A1, và phương pháp hiện đại hóa đồng thời nhà máy sản xuất amoniac và nhà máy sản xuất ure, cũng như qua việc tổng hợp carbamat, đã được biết đến trong patent châu Âu số EP 1 041 038 B1. Quy trình khí hóa để sản xuất đồng thời amoniac và ure, trong đó hai bộ khí hóa song song được dùng để tối ưu hóa tỷ lệ H_2/CO_2 trong sản phẩm khí tổng hợp kết hợp, do đó tối đa hóa việc sản xuất amoniac và ure, đã được biết đến trong patent Mỹ số US 6,448,441 B1.

Đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số US 2008/0207948 A1 mô tả phương pháp sản xuất ure từ khí tự nhiên, trong đó khí tự nhiên trải qua quá trình oxy hóa một phần hoặc quá trình trùng chỉnh bằng nhiệt tự động với khí chứa oxy trong bước thứ nhất, và khí tổng hợp thô thu được, bao gồm chủ yếu là CO, CO₂, CH₄ và H₂, có thể được biến đổi bằng phản ứng chuyển hóa CO và H₂O có xúc tác tạo thành CO₂ và H₂, rồi sau đó CO và CH₄ được loại bỏ trong quy trình làm sạch khí nhiều bước và hydro được chuyển hóa thành amoniac nhờ bổ sung nitơ. Amoniac sau đó được tái kết hợp với CO₂ được tách ra trước đó trong bước thứ hai, nhờ đó amoniac được chuyển hóa hoàn toàn thành ure.

Quy trình sản xuất amoniac và ure đã được mô tả trong công bố đơn quốc tế số WO 2012/126673 A1, trong đó amoniac lỏng được tạo ra trong bộ phận tổng hợp amoniac được cấp vào bộ phận tổng hợp ure trực tiếp ở áp suất tổng hợp amoniac, và trong đó amoniac lỏng được tinh chế ở áp suất cao bằng cách làm lạnh, tách phần khí bao gồm hydro và nitơ khỏi amoniac lỏng lạnh ở áp suất cao và gia nhiệt lại amoniac lỏng sau khi tách phần khí, do đó thu được amoniac tinh khiết được gia nhiệt lại với nhiệt độ, mà thích hợp để cung cấp cho quá trình tổng hợp ure.

Đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số US 2012/0148472 A1 mô tả quy trình sản xuất đồng thời metanol và amoniac, trong đó hỗn hợp khí tổng hợp chủ yếu bao gồm cacbon monoxit, cacbon đioxit và hydro đầu tiên được phản ứng một phần trong thùng phản ứng metanol trực lưu, khí tổng hợp không phản ứng được chia thành dòng thứ nhất và thứ hai, dòng thứ nhất được tinh chế và cấp vào bộ phận tổng hợp amoniac, và dòng thứ hai được cấp vào bộ phận tổng hợp và tinh chế metanol. Quy trình này cho phép sản xuất metanol và amoniac trong một quy trình tích hợp duy nhất bắt đầu từ khí tự nhiên và không khí, và sản xuất cân bằng amoniac và cacbon đioxit còn cho phép sản xuất đồng thời ure được kết hợp.

Cuối cùng, đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số US 2007/0299144 mô tả phương pháp sản xuất đồng thời metanol và amoniac từ khí tự nhiên trong

một quy trình nhiều giai đoạn, nhờ đó khí tự nhiên, hơi nước và oxy được trộn trong thùng phản ứng thứ nhất, trong đó khí tự nhiên bị oxy hóa một phần và còn được trùng chỉnh có xúc tác. Hỗn hợp khí từ thùng phản ứng thứ nhất được chia thành một dòng để tổng hợp metanol và một dòng khác để sản xuất hydro. CO có trong dòng để sản xuất hydro được chuyển hóa thành CO₂ nhờ xúc tác trong một thùng phản ứng khác với việc làm lạnh trung gian, và các tạp chất còn lại như metan, lượng nhỏ CO và argon được rửa sạch. CO₂ được tách ra để tổng hợp ure. Khí tổng hợp metanol được chuyển hóa thành metanol nhờ xúc tác, mà đạt được sự tinh khiết cần thiết bằng cách chưng cất, và khí tổng hợp amoniac được nén và chuyển hóa thành amoniac nhờ xúc tác, mà được tách khỏi khí tổng hợp thu hồi được bằng cách ngưng tụ một phần.

Đơn công bố được nêu ở trên WO 2013/013895 A1 của chủ đơn mô tả sơ đồ quy trình trùng chỉnh SMR và ATR kết hợp song song để điều chế khí tổng hợp, mà có thể còn được chuyển hóa và/hoặc tinh chế nếu cần để sản xuất hydro, cacbon monoxit, hỗn hợp của hydro và cacbon monoxit, cũng như sản xuất metanol, amoniac, dimetyl ete (DME) và các hydrocacbon lỏng. Sáng chế là sự phát triển hơn nữa của sơ đồ quy trình được mô tả trong đơn đã được công bố. Sáng chế này đề cập đến sự kết hợp nitơ từ bộ phận tách không khí (air separation unit - ASU) và sự tối ưu hóa CO₂ để sản xuất đồng thời amoniac, ure và metanol.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất đồng thời amoniac, ure và metanol từ khí tự nhiên, bao gồm các bước:

- (a) tạo ra khí tổng hợp bằng cách cấp đồng thời khí tự nhiên vào thiết bị trùng chỉnh bằng nhiệt tự động (ATR) và vào thiết bị trùng chỉnh metan bằng hơi nước (SMR), trong đó hai thiết bị trùng chỉnh này được vận hành song song;
- (b) cấp không khí vào bộ phận tách không khí (ASU), trong đó không khí được tách thành oxy, mà được cấp vào ATR, và nitơ;

- (c) chuyển khí tổng hợp từ SMR đến bộ phận thực hiện phản ứng chuyển dịch khí vào nước;
- (d) loại bỏ cacbon dioxit khỏi khí tổng hợp thu được từ bước (c) và dẫn nó vào quá trình tổng hợp ure trong bộ phận tổng hợp ure;
- (e) kết hợp khí giàu hydro thu được từ bước (d) với nitơ thu được từ bước (b), loại bỏ các chất độc xúc tác và phần các chất trơ khỏi các khí và dẫn hỗn hợp khí vào quy trình tổng hợp amoniac trong bộ phận tổng hợp amoniac;
- (f) loại bỏ phần cacbon dioxit khỏi khí tổng hợp từ ATR trong bước (a) và dẫn nó vào quy trình tổng hợp ure trong bộ phận tổng hợp ure; và
- (g) dẫn khí tổng hợp thu được từ bước (f) đến bộ phận tổng hợp metanol, trong đó khí tổng hợp thu được từ bước (a) có thể được dẫn từ dòng ra ATR đến dòng ra SMR ngược dòng từ công đoạn chuyển dịch hoặc theo một cách khác.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Fig.1: Sơ đồ mô tả quy trình sản xuất đồng thời amoniac, ure và metanol theo sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Việc vận hành kết hợp song song SMR và ATR khiến có thể tạo ra cả amoniac, mà có thể còn được chuyển hóa thành ure, và metanol trong cùng một nhà máy với việc sử dụng tối ưu CO₂. Vì amoniac, ure và metanol đều là các sản phẩm mong muốn, nên bộ tách không khí (air separation unit - ASU) được dùng hoàn toàn, bởi vì oxy đi vào bộ phận sản xuất metanol của nhà máy, trong khi nitơ đi vào bộ phận sản xuất amoniac của nhà máy. Việc sử dụng kết hợp ATR và SMR khiến có thể tạo ra khí tổng hợp cần thiết cho một nhóm hỗn hợp khác nhau của các sản phẩm gồm amoniac, ure và metanol. Bằng cách sử dụng ATR, tổng chi phí có thể được giảm bớt, và còn có thể tạo ra các bộ phận sản xuất đồng thời có công suất lớn hơn so với chỉ dùng SMR trước đó.

Khi ure được tạo ra từ khí tự nhiên bằng cách sử dụng SMR trước đây, thì thường dẫn đến thiếu CO₂ đòi hỏi quá trình trùng chỉnh quá mức. Trong quy trình theo sáng chế, khí thiếu CO₂ thu được từ SMR được trộn với khí giàu CO₂ thu được từ ATR, mà tạo ra một phương pháp tối ưu hóa sự cân bằng CO₂.

Quy trình theo sáng chế được tiến hành như được minh họa trong hình vẽ đính kèm. Khí tự nhiên (natural gas - NG) được cấp vào từng thiết bị của hai thiết bị trùng chỉnh, nghĩa là thiết bị trùng chỉnh bằng nhiệt tự động (ATR) và thiết bị trùng chỉnh metan bằng hơi nước (SMR). Đồng thời, không khí được cấp vào bộ phận tách không khí (ASU), trong đó không khí được tách thành O₂, mà được dẫn đến ATR qua dòng 1, và N₂, được dẫn về phía trước qua dòng 3 làm nguồn nitơ cho quy trình tổng hợp NH₃. Hydro vẫn còn sau khi loại bỏ CO₂ được cho đi qua thùng chứa metan, trước khi nó được trộn với nitơ từ ASU, hoặc qua bước rửa nitơ. Trong cả hai trường hợp hỗn hợp thu được gồm N₂ và H₂ được đưa vào quy trình tổng hợp NH₃ qua dòng 4.

Phần khí tổng hợp được tạo ra trong ATR được cấp vào bộ phận loại bỏ CO₂ qua dòng 5 và từ đó vào quy trình tổng hợp metanol. Phần còn lại của khí tổng hợp này có thể được chuyển qua bộ dịch chuyển đầu vào qua dòng 2 như được thể hiện trên hình vẽ, tuy nhiên đường này cũng có thể được đảo ngược, nghĩa là từ SMR đến bước tổng hợp metanol.

Việc loại bỏ cacbon dioxit khỏi khí tổng hợp thu được từ bước (c) có thể được thực hiện bằng các phương pháp rửa vật lý hoặc hóa học thông thường bất kỳ đã được biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Tốt nhất là cacbon dioxit được loại bỏ bằng quy trình bất kỳ đã được biết mà cho phép dễ dàng thu hồi cacbon dioxit được hấp thu để sử dụng trong quy trình tổng hợp ure.

Cacbon dioxit tách ra từ khí tổng hợp ở trên được trộn với cacbon dioxit được loại bỏ sau phản ứng chuyển dịch, và khí thu được được chuyển vào quy trình tổng hợp ure qua dòng 6.

Việc kết hợp khí giàu hydro thu được từ bước (d) với nitơ thu được từ bước (b) được thực hiện như việc loại bỏ H_2/N_2 , trong đó cacbon monoxit được chuyển hóa thành metan trong ít nhất một thùng phản ứng tạo metan, tốt nhất là thùng phản ứng đoạn nhiệt chứa một tầng cố định của chất xúc tác tạo metan.

Khí tổng hợp amoniac thu được từ giai đoạn tạo metan, mà chứa tỷ lệ hydro và nitơ chính xác (tỷ lệ mol $H_2:N_2$ là 3:1), tùy ý được đi qua máy nén (không được trình bày) để thu được áp suất tổng hợp amoniac cần thiết, như từ 120 đến 200 bar, tốt nhất là khoảng 130 bar. Sau đó, amoniac được tạo ra theo cách thông thường bằng vòng tổng hợp amoniac bao gồm ít nhất một bộ chuyển đổi amoniac chứa ít nhất một tầng cố định chất xúc tác amoniac, với việc làm mát bên trong tầng. Amoniacc có thể được thu hồi từ dòng chảy ra chứa amoniacc dưới dạng amoniacc lỏng bằng cách ngưng tụ và sau đó là tách. Tốt nhất là, dòng khí thải chứa hydro, nitơ và metan được rút ra từ giai đoạn tổng hợp amoniacc, cũng như là dòng giàu hydro ($> 90\%$ thể tích H_2). Các dòng ra này ví dụ có thể bắt nguồn từ bộ phận thu hồi khí xả.

Tỷ lệ hơi nước so với cacbon cần thiết (tỷ lệ S/C), được xác định là tỷ lệ mol giữa tổng lượng hơi nước được bổ sung vào quy trình này trong bước trùng chỉnh bằng hơi nước và lượng cacbon chứa trong nguồn cấp hydrocacbon, phụ thuộc vào kỹ thuật trùng chỉnh bằng hơi nước cụ thể. Giá trị S/C điển hình để điều chế khí tổng hợp tương ứng là $>0,4$ đối với ATR và $>1,4$ đối với SMR. Bằng cách dùng ATR trong nhà máy kết hợp theo sáng chế nên nhà máy này có thể hoạt động với tổng tỷ lệ S/C thấp hơn, mà là có lợi, bởi vì nó cho phép tiết kiệm chi phí xây dựng từ 10 đến 15%. Bằng cách dùng N_2 từ ASU ở dạng nguồn N_2 cho việc tổng hợp NH_3 như được đề cập ở trên sẽ tiết kiệm thêm được chi phí xây dựng phần điều chế và làm mát khí bởi vì N_2 không đi qua những phần này.

Theo quy trình của sáng chế, khí tổng hợp từ ATR có tỷ lệ S/C nằm trong khoảng từ 0,4 đến 1,8, và tốt hơn là khoảng 0,6. Khí tổng hợp từ SMR có tỷ lệ S/C nằm trong khoảng từ 1,4 đến 3,3, tốt hơn là khoảng 2,5.

Sáng chế cho phép quản lý CO₂ tối ưu để tạo ra một nhóm hỗn hợp sản phẩm đầy đủ gồm metanol và ure.

- Nếu cần nhiều metanol, thì khí tổng hợp SMR được chuyển trực tiếp đến quá trình tổng hợp metanol.

- Nếu cần nhiều ure, thì khí tổng hợp ATR được chuyển trực tiếp đến phản ứng dịch chuyển xuôi dòng ATR, và CO₂ tùy ý được loại bỏ khỏi nguồn cấp khí tổng hợp được cấp vào quy trình tổng hợp metanol và được sử dụng để sản xuất ure.

Sáng chế có thể cũng được dùng để sản xuất amoniac lỏng kết hợp với metanol và ure. Trong trường hợp này, sáng chế sẽ giúp làm giảm hoặc trong một số trường hợp thậm chí tránh sử dụng CO₂ quá mức trong quy trình.

Sáng chế được mô tả chi tiết hơn trong phần ví dụ dưới đây bằng cách tham khảo hình vẽ.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các điều kiện của bộ phận trùng chỉnh ATR và bộ phận trùng chỉnh SMR được liệt kê trong Bảng 1. Metan tinh khiết được sử dụng làm nguồn nguyên liệu cấp trong ví dụ, song nguồn nguyên liệu cấp này có thể là nguồn cấp hydrocarbon điển hình bất kỳ. Kết quả với khí tự nhiên chứa hydrocarbon và/hoặc CO₂ cao hơn sẽ dẫn đến bộ phận SMR được sử dụng lớn hơn tương đối so với bộ phận ATR trong ví dụ.

Bảng 1 bên dưới liệt kê thành phần khí khô của các khí tổng hợp, mức tiêu thụ oxy và nitơ có sẵn.

Các thành phần khí khô cho thấy sự khác biệt giữa thành phần hydro và cacbon khiến cho có thể tối ưu hóa việc quản lý CO₂ sao cho toàn bộ quy trình có thể được thực hiện mà không cần lượng dư CO₂.

Bảng 1

Bước trùng chỉnh	ATR	SMR
Lưu lượng dòng, Nm ³ /giờ	160000	21000
Tỷ lệ hơi nước/cacbon, S/C	0,6	2,5
CH ₄ , % mol	100	100
khí tổng hợp, Nm ³ /giờ	470000	80850
H ₂ , % mol	66	74
CO, % mol	27,5	16,5
CO ₂ , % mol	5	6
CH ₄ , % mol	1,5	3,5
oxy, Nm ³ /giờ	78000	
nito, Nm ³ /giờ	300000	

Rõ ràng là dù toàn bộ khí tổng hợp được sử dụng để tạo ra ure, thì vẫn sẽ thừa nito.

Trong Bảng 2 bên dưới, kết quả của các kiểu sản phẩm khác nhau được tính. Đặc điểm chung cho tất cả các trường hợp là toàn bộ quy trình CO₂ được sử dụng để tạo ra ure và/hoặc metanol.

Bảng 2 minh họa rằng sáng chế này cho phép tách sản phẩm bất kỳ thành ure và metanol mà không cần lượng dư CO₂ từ quy trình này.

Bảng 2

ATR, lưu lượng dòng CH ₄ 1000 Nm ³ /giờ	160	160	160	160	160	100	100
SMR, lưu lượng dòng CH ₄ 1000	23	22	21	21	21	20	40

Nm ³ /giờ							
% khí tổng hợp SMR thành ure	100	100	100	100	100	0	50
% khí tổng hợp ATR thành ure	100	75	50	25	0	0	0
MeOH, MTPD*	0	1200	2400	3600	4800	3700	3700
Ure, MTPD*	11100	8700	6300	3900	1500	0	1100

(*) MTPD = tấn trên ngày

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất đồng thời amoniac, ure và metanol từ khí tự nhiên, bao gồm các bước:

(a) tạo ra khí tổng hợp bằng cách cấp đồng thời khí tự nhiên vào thiết bị trùng chỉnh bằng nhiệt tự động (autothermal reformer-ATR) và vào thiết bị trùng chỉnh metan bằng hơi nước (steam methane reformer-SMR), trong đó hai thiết bị trùng chỉnh này được vận hành song song;

(b) cấp không khí vào bộ phận tách không khí (air separation unit-ASU), trong đó không khí được tách thành oxy, mà được cấp vào ATR, và nitơ;

(c) chuyển khí tổng hợp từ SMR sang công đoạn phản ứng dịch chuyển khí vào nước;

(d) loại bỏ cacbon dioxit khỏi khí tổng hợp thu được từ bước (c) và thu được khí giàu hydro và CO₂ loại bỏ và dẫn CO₂ loại bỏ vào quá trình tổng hợp ure trong bộ phận tổng hợp ure;

(e) kết hợp khí giàu hydro thu được từ bước (d) với nitơ thu được từ bước (b) để tạo thành khí hỗn hợp, và loại bỏ các chất độc xúc tác và phần các chất trơ khỏi khí hỗn hợp để tạo thành nguyên liệu cấp amoniac và dẫn nguyên liệu cấp amoniac vào quy trình tổng hợp amoniac trong bộ phận tổng hợp amoniac;

(f) loại bỏ phần cacbon dioxit khỏi khí tổng hợp thu được từ ATR trong bước (a) và dẫn CO₂ được loại bỏ khỏi ATR vào bộ phận tổng hợp ure; và

(g) dẫn khí tổng hợp đã loại bỏ CO₂ thu được từ bước (f) vào bộ phận tổng hợp metanol,

trong đó phần khí tổng hợp thu được từ ATR trong bước (a) được dẫn vào dòng vào SMR ngược dòng từ công đoạn dịch chuyển hoặc phần khí tổng hợp thu được từ SMR trong bước (a) được kết hợp với khí tổng hợp thu được từ ATR.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó khí tổng hợp thu được từ ATR có tỷ lệ hơi nước so với cacbon (tỷ lệ S/C) nằm trong khoảng từ 0,4 đến 1,8.
3. Quy trình theo điểm 1, trong đó khí tổng hợp thu được từ SMR có tỷ lệ S/C nằm trong khoảng từ 1,4 đến 3,3.
4. Quy trình theo điểm 1, trong đó khí tổng hợp thu được từ SMR được đưa vào bộ phận tổng hợp metanol để làm tăng sản lượng metanol.
5. Quy trình theo điểm 1, trong đó CO₂ có mặt trong khí tổng hợp thu được từ ATR tùy ý được loại bỏ ở dòng vào của bộ phận tổng hợp metanol và được cấp vào công đoạn tổng hợp ure.
6. Quy trình theo điểm 1, trong đó khí tổng hợp thu được từ SMR được chuyển trực tiếp vào quy trình tổng hợp metanol, để thu được tỷ lệ metanol cao hơn.
7. Quy trình theo điểm 1, trong đó khí tổng hợp thu được từ ATR được chuyển trực tiếp đến công đoạn dịch chuyển xuôi dòng ATR, và CO₂ được loại khỏi khí tổng hợp được cấp vào bộ phận tổng hợp metanol và được sử dụng để sản xuất ure để thu được tỷ lệ ure cao hơn.

