



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0035859

(51)⁷ C01C 1/04; B01J 19/08; B01J 23/745; (13) B
B01J 35/00; B01J 12/00; B01J 19/12

(21) 1-2018-04803

(22) 24/04/2017

(86) PCT/EP2017/059595 24/04/2017

(87) WO 2017/186613 02/11/2017

(30) PA 2016 00241 26/04/2016 DK

(45) 25/05/2023 422

(43) 25/02/2019 371A

(73) Haldor Topsøe A/S (DK)

Haldor Topsøes Allé 1, 2800 Kgs. Lyngby, Denmark

(72) HØJLUND NIELSEN, Poul Erik (DK).

(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) PHƯƠNG PHÁP GIA NHIỆT KHỞI ĐỘNG BỘ XÚC TÁC TỔNG HỢP
AMONIAC

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp gia nhiệt khởi động cho lò phản ứng xúc tác trong nhà máy tổng hợp ammoniac, trong đó việc sử dụng bộ gia nhiệt bằng khí đốt thông thường được thay thế bằng gia nhiệt cảm ứng. Gia nhiệt cảm ứng thu được bằng cách sử dụng dòng điện xoay chiều tần số cao, dòng điện này được cho đi qua cuộn dây cảm ứng được đặt bên trong lò phản ứng, cụ thể là được gắn bên trong khoang áp lực. Phương pháp này có thể tạo ra các phản ứng ở nhiệt độ cao và áp lực cao theo cách hiệu quả cao.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp gia nhiệt khởi động cho bộ xúc tác tổng hợp amoniac, trong đó, tăng xúc tác được gia nhiệt mà không sử dụng luồng khí làm phương tiện mang nhiệt. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến phương pháp gia nhiệt khởi động bộ xúc tác tổng hợp amoniac, trong đó sự gia nhiệt cảm ứng được sử dụng thay vì sử dụng bộ gia nhiệt bằng khí đốt theo truyền thống.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Gia nhiệt cảm ứng là quá trình gia nhiệt một vật dẫn điện (thường là kim loại) bằng cảm ứng từ, nhờ nhiệt được tạo ra trong vật thể này bởi các dòng điện xoáy (cũng được gọi là các dòng điện Foucault, mà là các vòng của dòng điện được cảm ứng trong các vật dẫn điện bằng cách thay đổi từ trường trong vật dẫn điện, do định luật cảm ứng Faraday) và/hoặc tổn hao do trễ. Các dòng điện xoáy chạy theo các vòng kín bên trong các vật dẫn điện, ở các mặt phẳng vuông góc với từ trường.

Bộ gia nhiệt cảm ứng bao gồm nam châm điện và bộ tạo dao động điện tử, bộ tạo dao động này cho dòng điện xoay chiều (AC) tần số cao đi qua nam châm điện. Từ trường biến đổi nhanh xuyên qua vật thể, nhờ đó sinh ra các dòng điện bên trong vật dẫn điện được gọi là các dòng điện xoáy. Các dòng điện xoáy chạy qua điện trở của vật liệu sẽ gia nhiệt vật liệu này nhờ phương pháp gia nhiệt Joule. Gia nhiệt bằng dòng điện xoáy còn có nghĩa là gia nhiệt thuần trở. Trong các vật liệu sắt từ (và sắt từ và phản sắt từ) như sắt, nhiệt có thể ngoài ra hoặc theo cách khác được tạo ra bởi các tổn hao do trễ từ. Điều này được gọi là gia nhiệt sắt từ. Tần số của dòng điện được sử dụng phụ thuộc vào kích thước vật thể, loại vật liệu, ghép (giữa cuộn cảm ứng và vật cần gia nhiệt) và độ xuyên thấu. Cuộn cảm ứng bao gồm vật dẫn điện được uốn cong thành dạng các vòng lặp hoặc các cuộn dây là ví dụ về nam châm điện.

Gia nhiệt cảm ứng thường được thực hiện bằng cách sử dụng dòng điện xoay chiều, thường có tần số cao, mà được cho đi qua cuộn dây. Vật cần được gia nhiệt được đặt bên trong cuộn dây. Tuy nhiên, quy trình này không có hiệu quả nhiều về năng lượng, do từ trường sinh ra bởi cuộn dây cũng tiếp tục đi ra ngoài cuộn dây này. Trong khi, nhược điểm này có thể tránh được bằng cách tạo hình cuộn dây dưới dạng

hình xuyên, nhưng vẫn có tổn hao do điện trở trong cuộn dây, tức là nhiệt thuần trở, mà bình thường sẽ bị mất trong quá trình này.

Giờ đây, đã phát hiện thấy rằng có thể thiết lập phương pháp tiếp cận có hiệu quả cao hơn về năng lượng. Theo phương pháp này, cuộn dây sẽ được gắn bên trong lò phản ứng, và chất xúc tác được đặt bên trong cuộn dây. Theo cách này, nhiệt thuần trở sẽ không bị mất trong quá trình xử lý, và khoang áp lực trên cơ sở sắt có độ trễ thấp được bố trí, hoặc theo cách khác là bên trong khoang áp lực được phủ loại sắt này, từ trường được tạo ra bởi cuộn dây sẽ không thể xuyên qua lò phản ứng. Tại nhiệt độ rất cao, lò phản ứng có thể được tạo vách ngăn và có thể được làm mát để bảo vệ nó bằng cách giữ nhiệt độ dưới nhiệt độ Curie, là nhiệt độ tại đó các vật liệu nhất định mất các tính chất nam châm vĩnh cửu của chúng, được thay thế bằng từ tính cảm ứng. Điển hình, cuộn dây có thể được làm từ dây dẫn loại Kanthal (hợp kim Fe-Cr-Al), chống lại sự suy giảm khí.

Tài liệu US 2,519,481 mô tả việc kiểm soát nhiệt độ của các phản ứng hóa học, cụ thể hơn là đề cập đến việc sử dụng gia nhiệt cảm ứng, gia nhiệt cảm ứng tần số cao, để kiểm soát chính xác nhiệt độ trong vùng phản ứng. Như vậy, bằng sáng chế này mô tả phương pháp gia nhiệt cảm ứng của các phản ứng thu nhiệt và cũng mô tả việc áp dụng phương pháp gia nhiệt cảm ứng để khởi động các phản ứng tỏa nhiệt. Bằng sáng chế này đề cập cụ thể các phản ứng xúc tác ở pha hơi hoặc pha khí, cụ thể là các phản ứng tỏa nhiệt.

Theo tài liệu US 4,536,380, quy trình thực hiện các phản ứng được mô tả, trong đó tầng ổn định bằng từ trường, tuần hoàn được sử dụng để kiểm soát profin nhiệt độ phản ứng. Cụ thể hơn, bằng sáng chế này mô tả các phản ứng xúc tác thu nhiệt và tỏa nhiệt, ví dụ các phản ứng tổng hợp amoniac, ở tầng sôi. Từ trường được cho tác động vào lò phản ứng, chủ yếu để ngăn ngừa sự hình thành các bong bóng ở tầng sôi này. Hơn nữa, sắt hoặc các hạt sắt hoạt hóa được nêu là các chất xúc tác cho amoniac.

Tài liệu GB 673.305 mô tả thiết bị gia nhiệt bằng điện cho luồng khí, loại trong đó vật dẫn điện được bố trí dọc theo luồng khí này tiếp xúc với khí di chuyển. Cụ thể là, bằng sáng chế này mô tả máy tổng hợp amoniac bao gồm thiết bị gia nhiệt bằng điện. Mục đích của thiết bị gia nhiệt này gồm hai việc: tạo ra năng lượng để giảm nguyên liệu xúc tác mới và khởi động lò (tức là bộ xúc tác tổng hợp amoniac) sau sự

gián đoạn của điều kiện này. Tài liệu GB không hề đề cập đến việc gia nhiệt cảm ứng từ.

Công bố đơn quốc tế số WO 2015/140620 mô tả phương pháp tổng hợp amoni- ac sử dụng phương pháp Haber-Bosch. Thành phần tỷ lượng gồm hydro chiếm 75%mol và nitơ chiếm 25%mol được cho vào trong buồng phản ứng, mà cũng bao gồm bột sắt từ. Bằng cách áp dụng từ trường dao động, nhiệt độ bằng 400°C được duy trì.

Trong công bố đơn quốc tế số WO 2016/010974, phương pháp sản xuất amoni- ac được bộc lộ, trong đó nitơ và nước được đưa vào trong bình phản ứng bao gồm chất xúc tác siêu thuận từ. Cuộn dây tạo ra từ trường biến thiên được đặt trong vùng lân cận bình phản ứng.

Tshai, Kim Hoe cùng đồng tác giả, sự tối ưu hóa việc tổng hợp amoni- ac bền vững bằng phương pháp cảm ứng từ sử dụng phương pháp luận bề mặt đáp ứng (trong American Institute of Physics Conference Series 2014, vol. 1621, pp 223-230), mô tả phương pháp sản xuất amoni- ac bằng cách cung cấp N_2 và H_2 cho lò phản ứng bao gồm các dây dẫn nano $\alpha-Fe_2O_3$ được xử lý bằng 18M H_2SO_4 ở nhiệt độ 750°C. Từ trường dao động tần số cao được tác động bởi cuộn dây Helmholtz xung quanh lò phản ứng.

Cuối cùng, tài liệu US 2006/0124445 đề cập đến lò phản ứng gia nhiệt bằng điện để tái tạo pha khí. Cụ thể hơn, gia nhiệt bằng điện là gia nhiệt thuận trở thu được bằng cách cho dòng điện đi qua lớp lót của lò phản ứng. Tài liệu US này không mô tả sự gia nhiệt sơ bộ của lò phản ứng đối với phản ứng tỏa nhiệt, cũng không mô tả sự gia nhiệt cảm ứng từ của lò phản ứng.

Không có tài liệu nào về giải pháp kỹ thuật đã biết đề cập hoặc đề xuất vị trí của cuộn dây bên trong lò phản ứng, và hình dạng của cuộn dây, tức là hình xuyên, cũng không được bộc lộ trong những giải pháp kỹ thuật đã biết.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do vậy, sáng chế đề cập đến phương pháp gia nhiệt khởi động của lò phản ứng xúc tác trong nhà máy tổng hợp amoni- ac, trong đó việc sử dụng bộ gia nhiệt bằng khí đốt theo thông thường được thay thế bằng gia nhiệt cảm ứng thu được sử dụng dòng điện xoay chiều tần số cao, dòng điện này đi qua cuộn dây cảm ứng.

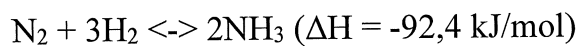
Tốt hơn là, cuộn dây cảm ứng được đặt bên trong lò phản ứng. Tốt hơn nữa là, cuộn dây cảm ứng được gắn bên trong khoang áp lực và chất xúc tác tổng hợp amoni- ac được đặt bên trong cuộn dây này.

Cuộn dây tốt hơn là không bị cách ly, nhờ đó tiếp xúc điện với chất xúc tác.

Mô tả chi tiết sáng chế

Chất xúc tác có thể là sắt từ, phản sắt từ hoặc phi từ tính. Nếu là phi từ tính, tốt hơn là, chất xúc tác được trộn với vật liệu sắt từ.

Việc tổng hợp amoni- ac từ hydro và nitơ có xúc tác theo phương trình



đã được phát triển vào khoảng năm 1908 và được nâng lên đến quy mô công nghiệp ít năm sau. Từ đó, phương pháp này (phương pháp Haber-Bosch) là phương pháp sản xuất amoni- ac quy mô công nghiệp chiếm ưu thế. Việc tổng hợp được thực hiện trong hệ thống tuần hoàn thường biết đến là vòng tổng hợp amoni- ac. Chỉ một phần khí tổng hợp được xúc tác mỗi lần đi qua, do bị giới hạn bởi nồng độ cân bằng của NH_3 ở các trạng thái tại cửa ra của bộ xúc tác. Lò phản ứng có thiết kế dùng cho sản xuất amoni- ac bao gồm ít nhất một bộ xúc tác tổng hợp amoni- ac chứa chất xúc tác tổng hợp amoni- ac.

Bộ xúc tác tổng hợp amoni- ac là một khối của lò phản ứng được bố trí để chứa nguyên liệu xúc tác bao gồm một hoặc nhiều chất nền thô bằng sắt từ nhạy với gia nhiệt cảm ứng, trong đó một hoặc nhiều chất nền thô bằng sắt từ là sắt từ ở các nhiệt độ lên đến giới hạn trên của dải nhiệt độ T cho trước. Một hoặc nhiều chất nền thô bằng sắt từ này được phủ oxit, trong đó oxit này được tẩm với các hạt có hoạt tính xúc tác. Bộ xúc tác tổng hợp amoni- ac còn bao gồm cuộn cảm ứng được bố trí để được cấp điện bằng nguồn điện cung cấp dòng điện xoay chiều và được định vị để tạo ra từ trường biến đổi bên trong bộ xúc tác theo sự cấp điện bởi nguồn điện, nhờ đó nguyên liệu xúc tác được gia nhiệt đến nhiệt độ nằm trong dải nhiệt độ T cho trước, bằng từ trường biến đổi.

Bản thân chất xúc tác có thể là sắt từ, phản sắt từ hoặc phi từ tính. Trong trường hợp sau, chất xúc tác có thể được trộn với vật liệu sắt từ, ví dụ các hạt sắt hoặc đối với các phản ứng tại các nhiệt độ rất cao là kim loại coban.

Một hoặc nhiều chất nền thô bằng sắt từ là sắt từ ở các nhiệt độ lên đến ít nhất là giới hạn trên của dải nhiệt độ T cho trước, tức là còn tại các nhiệt độ cao hơn giới hạn trên của dải nhiệt độ T cho trước. Thuật ngữ “lên đến giới hạn trên của dải nhiệt độ T cho trước” có nghĩa biểu thị các nhiệt độ phù hợp lên đến giới hạn trên này, như nhiệt độ bất kỳ giữa nhiệt độ môi trường tiêu chuẩn và giới hạn trên của dải nhiệt độ T cho trước.

Khi nguyên liệu xúc tác bên trong bộ xúc tác tổng hợp amoniac bao gồm một hoặc nhiều chất nền thô bằng sắt từ có các hạt có hoạt tính xúc tác, các hạt có hoạt tính này được gia nhiệt thông qua gia nhiệt các chất nền thô bằng sắt từ này. Các hạt có hoạt tính xúc tác vì thế có thể là thành phần thuận từ hoặc sắt từ thích hợp bất kỳ hoặc kết hợp của các thành phần thuận từ hoặc sắt từ phù hợp. Dấu hiệu quan trọng của quá trình gia nhiệt cảm ứng là nhiệt được tạo ra bên trong chính vật thể, thay vì được gia nhiệt bằng nguồn nhiệt bên ngoài thông qua dẫn nhiệt. Điều này có nghĩa là các vật có thể được gia nhiệt nhanh chóng.

Tuy nhiên, nếu chính các hạt có hoạt tính xúc tác là sắt từ, các hạt này sẽ được gia nhiệt gián tiếp bằng cách gia nhiệt cảm ứng các chất nền thô cũng như trực tiếp bằng từ trường. Nhờ đó, cũng có thể thu được tốc độ gia nhiệt rất nhanh theo cách trực tiếp trên các hạt có hoạt tính xúc tác. Hơn nữa, nguyên liệu xúc tác mà, khi được đặt trong từ trường biến đổi, là sắt từ ở các điều kiện hoạt động thích hợp, như ở nhiệt độ thích hợp bất kỳ lên đến giới hạn trên của dải nhiệt độ T, và có thể cao hơn, có hiệu quả như sẽ được giải thích sau đây.

Đối với các vật liệu sắt từ, gia nhiệt cảm ứng được thực hiện bằng cả gia nhiệt sắt từ/gia nhiệt từ trễ và nung thuận trở /gia nhiệt bằng dòng điện xoáy. Ước lượng của gia nhiệt từ trễ được xác định theo công thức: $P = \phi B dH \cdot f$, trong đó P biểu thị công suất gia nhiệt được truyền đến vật liệu, B là độ cảm ứng từ, dH thay đổi về cường độ từ trường, và f là tần số của từ trường biến đổi. Do vậy, công suất gia nhiệt được truyền đến vật liệu bằng gia nhiệt từ trễ là diện tích của đường từ trễ nhân với tần số của từ trường biến đổi. Ước lượng của nung thuận trở /gia nhiệt bằng dòng điện xoáy được xác định theo công thức $P = \pi/20 \cdot B_m^2 \cdot l^2 \cdot \sigma \cdot f^2$, trong đó P biểu thị công suất gia nhiệt được truyền đến vật liệu, B_m là độ cảm ứng từ cảm ứng trong vật liệu, l là độ dài đặc trưng của vật liệu, σ là độ dẫn điện của vật liệu và f là tần số của từ trường biến

đổi. Do vậy, công suất gia nhiệt được truyền đến vật liệu nhờ gia nhiệt bằng dòng điện xoay tỷ lệ với bình phương độ cảm ứng từ cũng như bình phương tần số của từ trường biến đổi. Các vật liệu thuận từ có độ cảm ứng từ B rất nhỏ khi được đặt trong từ trường biến đổi so với các vật liệu sắt từ. Do đó, các vật liệu sắt từ nhạy cao với gia nhiệt cảm ứng hơn các vật liệu phi sắt từ, và hoặc các từ trường biến đổi với tần số thấp là có thể sử dụng cho các vật liệu sắt từ so với các vật liệu phi sắt từ, hoặc tần số thấp của từ trường biến đổi có thể được sử dụng. Việc tạo ra từ trường tần số cao là tương đối đắt về mặt năng lượng, vì vậy việc sử dụng tần số thấp của từ trường làm cho việc gia nhiệt vật liệu được rẻ hơn. Ở đây, từ trường tần số cao có nghĩa là trường có tần số nằm trong dải MHz, có thể nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,5 MHz và cao hơn.

Vật liệu sắt từ tạo thêm các hiệu quả như sau:

Vật liệu sắt từ hấp thụ tỷ lệ từ trường cao, nhờ đó làm cho nhu cầu cần che chắn ít quan trọng hoặc thậm chí là thừa.

Việc gia nhiệt các vật liệu sắt từ là tương đối nhanh và rẻ hơn gia nhiệt các vật liệu phi sắt từ. Vật liệu sắt từ có nhiệt độ gia nhiệt tối đa vốn có hoặc nội tại, tức là nhiệt độ Curie. Do đó, sử dụng nguyên liệu xúc tác là sắt từ đảm bảo rằng phản ứng hóa học thu nhiệt không được gia nhiệt vượt quá nhiệt độ cụ thể, tức là nhiệt độ Curie. Nhờ đó đảm bảo rằng phản ứng hóa học không vượt ra ngoài tầm kiểm soát.

Cuộn dây có thể được đặt sao cho nó có tiếp xúc trực tiếp về điện với chất xúc tác. Trong trường hợp này, gia nhiệt thuần trở bổ sung của chất xúc tác sẽ xảy ra. Ngoài ra, không cần thiết phải cách ly điện cho cuộn dây.

Khi được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “chất nền thô” có nghĩa biểu thị chất nền thô dưới dạng phù hợp bất kỳ có bề mặt lớn. Các ví dụ không giới hạn là các thành phần gốm hoặc kim loại, đá monolit hoặc minilit. Chất nền thô có thể có một số rãnh; trong trường hợp này rãnh có thể là rãnh thẳng hoặc là thành phần được tạo sóng ngang. Vật liệu nền thô có thể là xốp rỗng hoặc chất nền thô có thể là đặc. Từ “thô” trong “chất nền thô” có nghĩa biểu thị rằng chất nền là đủ lớn để có thể thấy được bằng mắt thường, mà không cần thiết bị phóng đại.

Thuật ngữ “gia nhiệt sắt từ” có nghĩa là gia nhiệt về cơ bản được tạo ra bởi các tổn hao do trễ từ bên trong vật liệu khi đặt nó trong từ trường biến đổi. Thuật ngữ “gia nhiệt sắt từ” là đồng nghĩa với thuật ngữ “gia nhiệt từ trễ”. Các thuật ngữ “gia nhiệt

bằng dòng điện xoáy”, “gia nhiệt thuần trở”, “gia nhiệt điện trở” và “gia nhiệt Joule” là đồng nghĩa. Gia nhiệt bằng dòng điện xoáy là quá trình trong đó dòng điện chạy qua vật dẫn điện giải phóng ra nhiệt.

Vật liệu của chất nền thô bằng sắt từ, ví dụ là vật liệu gốm hoặc kim loại. Vật liệu sắt từ bao gồm sắt, niken, coban và các hợp kim của chúng.

Phương pháp theo sáng chế, việc sử dụng cuộn dây cảm ứng được gắn bên trong khoang áp lực có khả năng tạo ra các phản ứng tại các nhiệt độ cao và áp lực cao theo cách thức có hiệu quả cao.

Theo sáng chế, bộ gia nhiệt khởi động sẽ được thay thế bằng cuộn dây cảm ứng bao quanh tầng xúc tác. Lượng nhiệt cần để gia nhiệt 100 t chất xúc tác tổng hợp amoniac ở nhiệt độ 400°C là 10 MWh tương ứng với công suất điện bằng 50 kW (5 kV và 10 A) trong thời gian 200 giờ.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp gia nhiệt khởi động của lò phản ứng xúc tác trong nhà máy tổng hợp amoniac, trong đó việc sử dụng bộ gia nhiệt bằng khí đốt thông thường được thay thế bằng gia nhiệt cảm ứng thu được bằng cách sử dụng dòng điện xoay chiều tần số cao, dòng điện này được cho đi qua cuộn dây cảm ứng, trong đó chất xúc tác tổng hợp amoniac được đặt bên trong cuộn dây và cuộn dây cảm ứng được đặt bên trong lò phản ứng và cuộn dây không bị cách ly, nhờ đó tiếp xúc điện với chất xúc tác.
2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó cuộn dây cảm ứng được gắn bên trong khoang áp lực.
3. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất xúc tác là sắt từ, phản sắt từ hoặc phi từ tính.
4. Phương pháp theo điểm 3, trong đó chất xúc tác phi từ tính được trộn với vật liệu sắt từ.