



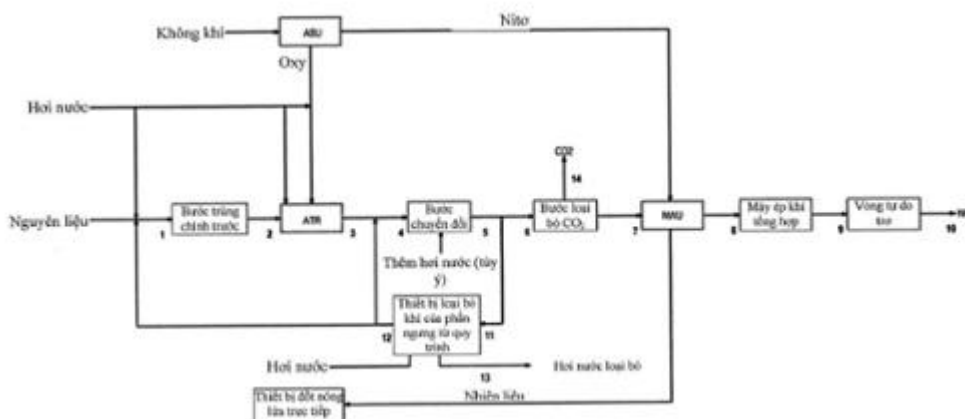
1-0038273

- (21) 1-2019-05407 (22) 07/03/2018
(86) PCT/EP2018/055643 07/03/2018 (87) WO 2018/162576 13/09/2018
(30) PA 2017 00159 07/03/2017 DK
(45) 25/01/2024 430 (43) 25/02/2020 383A
(73) Haldor Topsøe A/S (DK)
Haldor Topsøes Allé 1, 2800 Kgs. Lyngby, Denmark
(72) SPETH, Christian Henrik (DK); DAHL, Per Juul (DK); KRØLL JENSEN, Annette
E. (DK); SCHJØDT, Niels Christian (DK); SYMRENG, Marcus (SE).
(74) Công ty TNHH Tâm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) QUY TRÌNH SẢN XUẤT KHÍ TỔNG HỢP AMONIAC

(57) Quy trình sản xuất khí tổng hợp amoniac, quy trình này bao gồm các bước:

- Trùng chỉnh hydrocacbon cấp vào ở bước trùng chỉnh nhờ đó thu được khí tổng hợp bao gồm CH_4 , CO , CO_2 , H_2 và H_2O
- Chuyển đổi khí tổng hợp trong một hoặc nhiều bước chuyển đổi nối tiếp
- Rửa tùy ý khí tổng hợp đi ra khỏi phần chuyển đổi với nước
- Chuyển phần ngưng từ quy trình có nguồn gốc từ việc làm lạnh và rửa khí tổng hợp đi ra khỏi phần chuyển đổi vào thiết bị loại bỏ khí của phần ngưng từ quy trình trong đó các sản phẩm phụ chuyển đổi đã hòa tan và khí đã hòa tan rút ra khỏi phần ngưng từ quy trình sử dụng hơi nước dẫn đến dòng hơi nước chứa nhiều hơn 99% metanol hòa tan trong phần ngưng từ quy trình.
- Bổ sung toàn bộ hoặc một phần dòng hơi nước này từ thiết bị loại bỏ khí của phần ngưng từ quy trình vào khí tổng hợp sau phần trùng chỉnh, trước bước chuyển đổi cuối, trong đó
- Tỷ lệ hơi nước/cacbon trong bước trùng chỉnh và bước chuyển đổi là nhỏ hơn 2,6.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất khí tổng hợp amoniac, bao gồm bước trùng chỉnh hydrocacbon cấp vào khí tổng hợp bao gồm metan, cacbon oxit, hydro và hơi nước và chuyển đổi khí tổng hợp. Cụ thể là, sáng chế bao gồm các bước rút khí tổng hợp được chuyển đổi để loại bỏ sản phẩm phụ đã chuyển đổi và hòa tan khí với hơi nước từ phần ngưng từ quy trình dẫn đến dòng hơi nước và bổ sung ít nhất một phần dòng hơi nước vào việc trùng chỉnh hydrocacbon và trước bước chuyển đổi khí tổng hợp.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Theo nhu cầu ngày nay và khả năng cạnh tranh trong sản xuất amoniac, những nỗ lực đáng kể đã được đưa vào phát triển sản xuất tối ưu hóa cho các hệ thống thiết bị sản xuất amoniac, với mục đích cải thiện hiệu suất năng lượng tổng thể, làm giảm tác động môi trường và làm giảm chi phí đầu tư. Nhu cầu sản xuất amoniac hiệu quả hơn về chi phí đã thúc đẩy sự phát triển của công nghệ và các chất xúc tác.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Theo khía cạnh thứ nhất của sáng chế, sáng chế đề xuất quy trình trong đó lượng metanol và các sản phẩm phụ khác được hình thành trong phần chuyển đổi có thể được giảm hơn 80%, thậm chí lên tới 99%.

Theo khía cạnh thứ hai của sáng chế, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất amoniac có hiệu quả chi phí cao, thân thiện với môi trường và có độ tin cậy cao.

Những ưu điểm này và ưu điểm khác đã đạt được bằng quy trình sản xuất khí tổng hợp amoniac, quy trình này bao gồm các bước sau

- Trùng chỉnh hydrocacbon cấp vào ở phần trùng chỉnh nhờ đó thu được khí tổng hợp bao gồm CH_4 , CO , CO_2 , H_2 và H_2O
- Chuyển đổi khí tổng hợp trong một hoặc nhiều bước nối tiếp
- Rửa tùy ý khí tổng hợp đi ra khỏi phần chuyển đổi với nước
- Chuyển phần ngưng từ quy trình bắt nguồn từ việc làm lạnh và/hoặc rửa khí tổng hợp đi ra khỏi phần chuyển đổi vào thiết bị loại bỏ khí của phần ngưng từ quy trình trong đó các sản phẩm phụ chuyển đổi đã hòa tan và khí đã hòa tan được rút ra khỏi phần ngưng từ quy trình sử dụng hơi nước,

- Bổ sung toàn bộ hoặc một phần dòng hơi nước từ thiết bị loại bỏ khí của phần ngưng từ quy trình vào khí tổng hợp sau bước trùng chỉnh, trước bước chuyển đổi cuối cùng của một hoặc nhiều bước chuyển đổi, trong đó

- Tỷ lệ hơi nước/cacbon trong bước trùng chỉnh và bước chuyển đổi là nhỏ hơn 2,6.

Tỷ lệ hơi nước/cacbon nhỏ hơn 2,6 có một số lợi thế so với sáng chế. Ví dụ, giảm tỷ lệ hơi nước/cacbon trên cơ sở chung dẫn đến nguyên liệu bị giảm cộng với dòng hơi nước đi qua phần trùng chỉnh và sau bước làm mát và tạo ra khí tổng hợp.

Tuy nhiên, tỷ lệ hơi nước/cacbon là nhỏ hơn 2,6 cũng có thể có nhược điểm. Sáng chế đề cập đến một số nhược điểm trong các nhược điểm này. Đã biết rõ rằng phản ứng chuyển đổi không thể thực hiện được nếu không tạo thành các sản phẩm phụ, các sản phẩm phụ chính là metanol và ở mức độ thấp hơn metyl format và rượu bậc cao hơn. Trong quy trình xử lý amoniac đã biết, các sản phẩm phụ này sẽ bị ngưng tụ một phần khi nước được ngưng tụ từ khí tổng hợp trước khi loại bỏ CO₂. Một phần metanol không được ngưng tụ sẽ được hấp thụ cùng với CO₂ trong thiết bị hấp thụ CO₂ và kết thúc trong sản phẩm CO₂. Hàm lượng metanol thông thường trong sản phẩm CO₂ là 500 đến 1000 ppm. Các sản phẩm phụ bao gồm metanol đi vào bước loại bỏ CO₂ của quy trình đã biết do đó làm bẩn sản phẩm CO₂ mà đưa ra vấn đề nếu CO₂ được sử dụng trong sau đơn vị quy trình, như quy trình UREA, hoặc nếu CO₂ được giải phóng vào không khí làm các sản phẩm phụ được tính là VOC. Một vấn đề nữa của các kỹ thuật đã biết là metyl format gây bất lợi cho các thành phần quan trọng trong chất lỏng hấp thụ CO₂ được sử dụng trong nhiều bước loại bỏ CO₂, dẫn đến công suất thấp hơn và chi phí thay thế cao.

Hơn nữa, sự hình thành của các sản phẩm phụ thể hiện sự mất hiệu quả của toàn bộ quy trình. Đối với một lưu lượng khí nạp cố định, sẽ có ít sản phẩm được tạo ra hơn với sự hình thành sản phẩm phụ ngày càng tăng. Điều quan trọng là giảm sự hình thành sản phẩm phụ chỉ vì lý do này.

Lượng sản phẩm phụ tạo thành trong bước phản ứng chuyển đổi tăng lên khi giảm tỷ lệ hơi nước/cacbon. Bằng cách bổ sung toàn bộ hoặc một phần dòng hơi nước từ thiết bị loại bỏ khí của phần ngưng từ quy trình vào khí tổng hợp sau phần trùng chỉnh, trước bước chuyển đổi cuối cùng của một hoặc nhiều bước chuyển đổi sáng chế

sử dụng một số sản phẩm phụ được tạo thành là kết quả của các phản ứng cân bằng, ví dụ sản phẩm phụ metanol chính, và các sản phẩm phụ khác được chuyển đổi một phần thành hydrocacbon, CO, CO₂, H₂ và H₂O khi qua bước phản ứng chuyển đổi. Do đó, sáng chế đề xuất quy trình trong đó các sản phẩm phụ được tạo thành trong phản chuyển đổi được tái chế vào đầu vào, hoặc giữa hai bước chuyển đổi của phản chuyển đổi. Đối với các phản ứng cân bằng, khái niệm này sẽ hoàn toàn ngăn chặn sự hình thành hơn nữa của sản phẩm phụ cụ thể. Phản ứng sản phẩm phụ không cân bằng còn lại sẽ được chuyển đổi một phần thành hydrocacbon, CO, CO₂, H₂ và H₂O, các thành phần mà cuối cùng sẽ là sản phẩm, tái chế khí tổng hợp, khí thải có thể được sử dụng làm nguồn nhiệt cho quá trình và nước.

Tỷ lệ cacbon/hơi nước thấp trên phản trùng chính và phản chuyển đổi cho phép lượng khí tổng hợp truyền vào cao hơn so với tỷ lệ cacbon/hơi nước cao. Nitơ bổ sung thông qua việc rửa nitơ cho phép lượng khí tổng hợp truyền vào cao hơn so với việc bổ sung nitơ trong phản trùng chính. Không có bộ phận metan hóa làm giảm áp suất tồn thất và sử dụng khí tự do tro trong bộ phận tổng hợp amoniac cho phép lượng truyền vào cao hơn trong bộ phận tổng hợp amoniac.

Lưu lượng giảm thông qua các bộ phận này có nghĩa là kích cỡ đường ống và thiết bị nhỏ hơn. Lưu lượng khối lượng giảm cũng dẫn đến giảm sản xuất calo ở nhiệt độ thấp, thường không được sử dụng. Điều này có nghĩa là có khả năng xảy ra CAPEX và OPEX đều thấp hơn.

Sáng chế của tác giả sáng chế trong công nghệ sản xuất amoniac và sự phát triển của một thế hệ mới của chất xúc tác tiên tiến nhất đảm bảo sản xuất amoniac có hiệu quả chi phí cao, thân thiện với môi trường và có độ tin cậy cao.

Quy trình này có thể cũng bao gồm:

- Một và nhiều bước chuyển đổi bao gồm một hoặc nhiều bước chuyển đổi nhiệt độ cao (HT), sử dụng chất xúc tác gốc kẽm – nhôm oxit được thúc đẩy, với khả năng làm mát và/hoặc bổ sung hơi nước ở giữa.

Trong nhiều quy trình amoniac ngày nay, hơi nước được bổ sung ở các bước khác nhau trong bước trùng chính và bước chuyển đổi cụ thể. Điều này có thể gây nhầm lẫn giữa tỷ lệ hơi nước với cacbon ở vị trí đã đưa ra trong quy trình. Trong ngành công nghiệp và theo sáng chế, tỷ lệ hơi nước/cacbon thường được hiểu là tổng số mol nước

được bổ sung trước hoặc trực tiếp đến bước quy trình chia bằng mol hydrocacbon trong dòng nguyên liệu. Được hiểu thêm rằng dòng tái chế nội bộ trong ngữ cảnh này cũng được tính là dòng nguyên liệu. Một phần nước (hơi nước hoặc chất lỏng) có thể được bổ sung trước bước trùng chỉnh trước, trước bước trùng chỉnh và trước bước chuyển đổi làm ví dụ. Do đó, hơi nước/cacbon (theo định nghĩa) ví dụ được tăng trong mỗi bước, ví dụ nằm trong khoảng từ 0,52 đến 0,6 và hơn nữa đến 1,0. Tuy nhiên, quan trọng để lưu ý rằng chế phẩm khí tổng hợp sau bước quy trình đầu tiên không thể được sử dụng để xác định tỷ lệ hơi nước/cacbon (theo định nghĩa) làm một phần của hydrocacbon có thể đã được chuyển đổi và/hoặc oxy có thể đã được bổ sung. Khi thuật ngữ hơi nước/cacbon được sử dụng trong ứng dụng này, nghĩa là định nghĩa điển hình thường được mô tả ở trên.

Chuyển đổi nhiệt độ cao được định nghĩa làm bước quy trình trong đó khí tổng hợp bao gồm CO, CO₂, H₂ và H₂O trải qua phản ứng chuyển đổi trong khoảng nhiệt độ từ 300°C đến 600°C.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig. 1 và Fig. 2 thể hiện giản đồ của phương án cụ thể theo sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Phần trùng chỉnh có thể bao gồm một hoặc nhiều bước trùng chỉnh như bước trùng chỉnh trước và bước ATR.

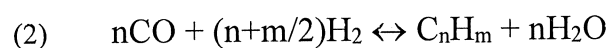
Phần chuyển đổi có thể bao gồm một hoặc nhiều bước chuyển đổi.

Trong hệ thống thiết bị sản xuất amoniac thông thường, việc sử dụng chuẩn chất xúc tác chuyển đổi nhiệt độ cao dựa trên sắt yêu cầu tỷ lệ cacbon/hơi nước là khoảng 3,0 để tránh việc tạo thành sắt cacbua.



Việc tạo thành sắt cacbua sẽ làm suy giảm các hạt xúc tác và có thể gây ra việc phân hủy chất xúc tác và mức giảm áp suất tăng.

Sắt cacbua sẽ xúc tác việc tạo thành sản phẩm phụ Fischer-Tropsch



Phản ứng Fischer-Tropsch sử dụng hydro, trong đó hiệu quả của phần chuyển đổi

bị giảm.

Tuy nhiên, theo sáng chế, chất xúc tác không Fe được sử dụng, như chất xúc tác gốc kẽm-nhôm oxit được xúc tiến. Ví dụ chất xúc tác chuyển đổi nhiệt độ cao Topsøe SK-501 Flex™ mà kích hoạt quá trình vận hành của phản trùng chỉnh và phản chuyển đổi nhiệt độ cao tại tỷ lệ cacbon/hơi nước giảm xuống 0,3.

Do đó, quy trình này vận hành tại tỷ lệ cacbon/hơi nước giảm xuống 0,3 trái ngược với hệ thống thiết bị sản xuất amoniac truyền thống ngày nay dựa trên phản trùng chỉnh và/hoặc chuyển đổi nhiệt độ cao vận hành tại tỷ lệ cacbon/hơi nước là 2,6 hoặc cao hơn. Theo các phương án ưu tiên của quy trình, chất xúc tác gốc kẽm-nhôm oxit ở dạng hoạt động của chúng bao gồm hỗn hợp chứa kẽm nhôm spinel và kẽm oxit trong tổ hợp với kim loại kiềm được chọn từ nhóm gồm Na, K, Rb, Cs và hỗn hợp của nó, và tùy ý trong tổ hợp với Cu. Chất xúc tác có thể có tỷ lệ phân tử Zn/Al nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,0, hàm lượng kim loại kiềm nằm trong khoảng từ 0,4 đến 8,0 % khối lượng và hàm lượng đồng nằm trong khoảng từ 0 đến 10% dựa trên khối lượng của chất xúc tác được oxy hóa.

Chất xúc tác chuyển đổi nhiệt độ cao được sử dụng theo quy trình này không bị giới hạn bởi các yêu cầu nghiêm ngặt đối với tỷ lệ hơi nước so với cacbon, làm giảm tỷ lệ cacbon/hơi nước trong phản chuyển đổi cũng như phản trùng chỉnh.

Quy trình này có thể cũng bao gồm một hoặc nhiều bước sau:

- Một hoặc nhiều bước chuyển đổi nối tiếp trong bất kỳ tổ hợp của chuyển đổi HT, chuyển đổi nhiệt độ trung bình (MT) và nhiệt độ thấp (LT).
- Loại bỏ tùy ý metanol từ khí thải ra chuyển đổi trong bộ phận rửa bằng nước.
- Loại bỏ CO₂ từ khí thải ra chuyển đổi/khí thải ra rửa bằng nước xuống mức thấp hơn 500 ppm, tốt hơn là thấp hơn 20 ppm.
- Loại bỏ CO₂ và H₂O dư từ khí đi ra khỏi bộ phận loại bỏ CO₂ trong bộ phận máy sấy chọn lọc phân tử.
- Loại bỏ CH₄, CO và khí trơ như Ar và He từ khí đi ra khỏi bộ phận máy sấy chọn lọc phân tử trong bộ phận rửa nitơ và điều chỉnh tỷ lệ N₂/H₂ đến khoảng 3 khi cần đối với việc tổng hợp amoniac.
- Chuyển đổi khí thải ra được điều chỉnh từ việc rửa nitơ thành amoniac trong bộ

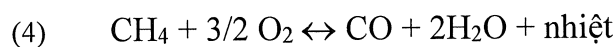
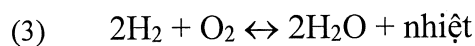
phần tổng hợp amoniac tự do trở.

Trong các phương án được ưu tiên, phần trùng chỉnh bao gồm ít nhất một thiết bị trùng chỉnh tự cung nhiệt (ATR).

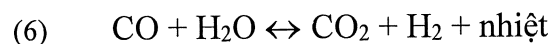
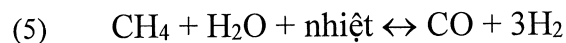
Như các yêu cầu đối với tỷ lệ cacbon/hơi nước trong bước Chuyển đổi nhiệt độ cao bằng quy trình này bị giảm đáng kể so với các công nghệ đã biết, có thể bằng sáng chế để làm giảm tỷ lệ cacbon/hơi nước thông qua quy trình xử lý trước, ví dụ 0,6 hoặc càng thấp càng tốt phụ vào dung dịch chuyển đổi có thể. Ưu điểm của tỷ lệ cacbon/hơi nước thấp đối với ATR và trong toàn bộ quy trình là thiết bị nhỏ hơn được yêu cầu trong quy trình xử lý trước do toàn bộ lưu lượng thấp hơn thông qua hệ thống thiết bị sản xuất.

Nguyên liệu cacbon dùng cho ATR được trộn với oxy và bổ sung hơi trong ATR, và tổ hợp của ít nhất hai loại phản ứng diễn ra. Hai phản ứng này là đốt cháy và trùng chỉnh hơi.

Vùng đốt cháy:



Vùng nhiệt và xúc tác:



Việc đốt cháy metan đối với cacbon monoxit và nước (4) là quy trình phát nhiệt. Metan dư thừa có thể có trong vùng đốt cháy thoát ra sau khi toàn bộ oxy đã được chuyển đổi.

Vùng nhiệt là một phần của buồng đốt trong đó sự chuyển đổi tiếp hydrocacbon được tiến hành bằng phản ứng pha khí đồng thể, chủ yếu là (5) và (6). Bước trùng chỉnh hơi thu nhiệt của metan (5) đốt một phần lớn nhiệt phát triển trong vùng đốt cháy.

Sau buồng đốt có thể là lớp xúc tác cố định, vùng xúc tác, trong đó việc chuyển đổi hydrocacbon cuối cùng diễn ra thông qua phản ứng xúc tác đồng nhất. Tại đầu ra của vùng xúc tác, khí tổng hợp tốt hơn là gần để cân bằng với phản ứng (5) và (6).

Tỷ lệ cacbon/hơi nước trong phần trùng chỉnh có thể là 2,6 đến 0,1, 2,4 đến 0,1, 2 đến 0,2, 1,5 đến 0,3, 1,4 đến 0,4, như 1,2, 1,0 hoặc 0,6.

Theo các phương án có lợi, tốc độ dòng chảy trong không gian trong ATR là thấp, như nhỏ hơn $20.000 \text{ Nm}^3 \text{ C/m}^3/\text{giờ}$, tốt hơn là nhỏ hơn $12.000 \text{ Nm}^3 \text{ C/m}^3/\text{giờ}$ và tốt nhất là nhỏ hơn $7000 \text{ Nm}^3 \text{ C/m}^3/\text{giờ}$. Tốc độ dòng chảy trong không gian có thể được định nghĩa là dòng cacbon thể tích trên mỗi thể tích chất xúc tác và do đó không phụ thuộc vào quá trình chuyển đổi trong vùng xúc tác.

Trong các phương án được ưu tiên, nhiệt độ trong bước chuyển đổi HT nằm trong khoảng từ 300°C đến 600°C , như nằm trong khoảng từ 320°C đến 470°C . Điều này có nghĩa là theo quá trình này, có thể tiến hành phản ứng chuyển đổi nhiệt độ cao trên nguyên liệu có tỷ lệ cacbon/hơi nước thấp hơn nhiều so với các quy trình đã biết. Ví dụ nhiệt độ đầu vào chuyển đổi nhiệt độ cao có thể nằm trong khoảng từ 300°C đến 400°C , như nằm trong khoảng từ 320°C đến 380°C .

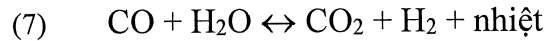
Tốt hơn là, thiết bị trùng chỉnh sơ bộ được đề cập đến là một phần của phản trùng chỉnh nằm trước, ví dụ là ATR. Trong thiết bị trùng chỉnh sơ bộ, không những toàn bộ hydrocacbon cao có thể được chuyển đổi thành cacbon oxit và metan, mà còn đối với hydrocacbon nhẹ cũng có thể được chuyển đổi trong thiết bị trùng chỉnh sơ bộ. Việc cung cấp thiết bị trùng chỉnh sơ bộ có thể có nhiều ưu điểm bao gồm việc làm giảm quá trình tiêu thụ O_2 cần trong ATR và cho phép nhiệt độ đầu vào cao hơn đối với ATR vì nguy cơ crackinh bằng cách đun nóng sơ bộ được thu giảm. Theo đó đạt được các điều kiện đốt cháy. Ngoài ra, thiết bị trùng chỉnh sơ bộ có thể cung cấp đảm bảo lưu huỳnh có hiệu quả dẫn đến khí nguyên liệu tự do lưu huỳnh thực tế đi vào ATR và hệ thống sau. Phản trùng chỉnh trước có thể được hiệu tại nhiệt độ nằm trong khoảng từ 300°C đến 650°C , tốt hơn là nằm trong khoảng từ 390°C đến 480°C .

Theo các phương án khác nhau, thiết bị đốt nóng lửa trực tiếp được sử dụng để gia nhiệt trước nguyên liệu khí tự nhiên, thiết bị trùng chỉnh sơ bộ và nguyên liệu ATR và để tăng nhiệt hơi nước. Nhiệt cần thiết có thể được tạo ra bằng cách đốt hỗn hợp chứa khí tự nhiên, khí thải (từ bước rửa N_2), khí loại bỏ (từ bộ phân ly khí trơ) và khí thăng hoa (từ bộ phận loại bỏ CO_2).

Tỷ lệ cacbon/hơi nước thấp có thể làm thấp hơn việc chuyển đổi tối ưu có nghĩa là trong một vài phương án có thể có ưu điểm để cung cấp một hoặc nhiều bước chuyển đổi bổ sung. Một hoặc nhiều bước chuyển đổi bổ sung có thể bao gồm, chuyển đổi thêm HT, chuyển đổi MT và/hoặc chuyển đổi LT. Nói chung, càng nhiều CO được chuyển

đổi trong bước chuyển đổi, càng nhiều H₂ thu được và quy trình xử lý trước được yêu cầu càng nhỏ.

Điều này cũng được nhìn từ phản ứng chuyển đổi phát nhiệt được cho dưới đây:



Hơi nước có thể tùy ý được bổ sung vào bất kỳ quy trình nào như trước một hoặc nhiều bước chuyển đổi HT, chuyển đổi MT hoặc chuyển đổi LT để tối đa hóa hiệu suất của các bước chuyển đổi MT và/hoặc LT sau này.

Tốt hơn là, các bước chuyển đổi MT và LT có thể được thực hiện trên chất xúc tác đồng/zinc/alumina được xúc tiến. Ví dụ loại chất xúc tác chuyển đổi nhiệt độ thấp có thể là LK-821-2, được đặc trưng bởi hoạt tính cao, độ bền cao, và dung hạn cao hướng tới sự nhiễm độc lưu huỳnh. Lớp trên của chất xúc tác đặc hiệu có thể được lắp đặt để giữ lại clo có thể có trong khí và để ngăn chặn giọt nhỏ chất lỏng từ việc đạt được chất xúc tác chuyển đổi.

Bước chuyển đổi nhiệt độ trung bình có thể được thực hiện tại nhiệt độ nằm trong khoảng từ 190°C đến 360°C.

Bước chuyển đổi nhiệt độ thấp có thể được thực hiện tại nhiệt độ tại $T_{\text{sương}} + 15 - 290^\circ\text{C}$, như, nằm trong khoảng nhiệt độ từ 200°C đến 280°C. Ví dụ nhiệt độ đầu vào chuyển đổi nhiệt độ thấp là từ $T_{\text{sương}} + 15 - 250^\circ\text{C}$, như nằm trong khoảng nhiệt độ từ 190°C đến 210°C.

Việc làm giảm tỷ lệ cacbon/hơi nước dẫn tới làm giảm điểm sương của khí xử lý, có nghĩa là nhiệt độ đầu vào đối với bước chuyển đổi nhiệt độ trung bình và/hoặc nhiệt độ thấp có thể bị hạ thấp. Nhiệt độ đầu vào thấp hơn có thể là đầu ra trượt CO thấp hơn lò phản ứng chuyển đổi.

Được biết rằng chất xúc tác chuyển đổi nhiệt độ trung bình/nhiệt độ thấp có thể xảy ra để sản xuất metanol như sản phẩm phụ. Việc tạo thành sản phẩm phụ này có thể bị làm giảm bằng cách tăng hơi nước/cacbon. Việc rửa CO₂ sau việc chuyển đổi nhiệt độ trung bình/nhiệt độ thấp cần nhiệt để sự phục hồi của dung dịch hấp thụ CO₂. Nhiệt này thường được cung cấp dưới dạng nhiệt nhạy từ khí xử lý nhưng điều này không đủ.

Điện hình nồi đun lại được đun hơi nước bổ sung được cung cấp nhiệt còn thiếu. Bổ sung hơi tùy ý vào khí xử lý có thể thay thế nồi đun lại được đun hơi nước bổ sung

này và đồng thời đảm bảo giảm quá trình tạo thành sản phẩm phụ trong phần chuyển đổi nhiệt độ trung bình/nhiệt độ thấp.

Sự tạo thành metanol trong bước chuyển đổi HT/MT/LT là phản ứng cân bằng. Điều này có nghĩa là metanol đi vào bước chuyển đổi sẽ làm giảm sự hình thành của metanol trong bước này và có nghĩa là bước chuyển đổi cuối thường sẽ xác định hàm lượng metanol trong khí tổng hợp đi ra khỏi phần chuyển đổi.

Một phần của metanol được tạo thành bằng chất xúc tác chuyển đổi HT/MT/LT được hòa tan trong phần ngưng từ quy trình khí khí quy trình được làm lạnh trước bước loại bỏ CO₂. Ngoài ra, metanol có thể được tùy ý loại bỏ từ khí tổng hợp trong nước rửa được đặt sau bước làm lạnh chỉ trước bước loại bỏ CO₂. Nếu hàm lượng metanol trong sản phẩm CO₂ vẫn còn quá cao, hàm lượng này có thể được rửa sạch với nước. Phần ngưng từ quy trình và nước của bước rửa tùy ý được chuyển vào thiết bị loại bỏ khí của phần ngưng từ quy trình, nơi mà các sản phẩm phụ chuyển đổi đã hòa tan và các khí đã hòa tan được rút ra bằng cách sử dụng hơi nước. Lên đến hơn 99% sản phẩm chuyển đổi sẽ bị loại bỏ khỏi phần ngưng từ quy trình và rời khỏi thiết bị loại bỏ khí của phần ngưng từ quy trình cùng với hơi nước. Nếu ít nhất một phần của cái gọi là hơi nước loại bỏ (dòng hơi nước), bây giờ chứa phần chính của sản phẩm phụ chuyển đổi được bổ sung vào khí tổng hợp trong phần chuyển đổi trước bước chuyển đổi cuối, nó sẽ có tác dụng rằng sự hình thành sản phẩm phụ cuối cùng cho các phản ứng cân bằng đặc biệt bị giảm lên đến 99%, thông thường là 80%. Để tránh tích tụ của rượu cao hơn trong sự tuần hoàn của các sản phẩm phụ chuyển đổi quanh Phần chuyển đổi, nó có thể được yêu cầu để thổi một phần của hơi nước loại bỏ. Phần thổi này có thể được sử dụng làm quy trình xử lý hơi nước cho phần trùng chỉnh. Các thành phần cacbon trong hơi nước do đó được tái chế và được sử dụng làm nguyên liệu.

Theo các phương án được ưu tiên, hơi nước loại bỏ được bổ sung vào khí tổng hợp sau phần trùng chỉnh ở đầu vào của phần chuyển đổi chứa hai bước chuyển đổi nhiệt độ cao nối tiếp bằng cách làm lạnh ở giữa.

Trong nhiều phương án có lợi, bước loại bỏ CO₂ có thể được thực hiện sau khi/sau một hoặc nhiều bước chuyển đổi. Ở dạng tiêu chuẩn, hàm lượng CO₂ là 500 vppm trong khí được xử lý.

Trong các phương án được ưu tiên, bước loại bỏ CO₂ có thể được sử dụng để làm

hàm lượng CO₂ giảm xuống thấp hơn 400 vppm CO₂, như dưới 100 vppm hoặc trong một vài phương án được ưu tiên giảm xuống 20 vppm hoặc thấp hơn.

Quy trình cũng có thể bao gồm bước rửa, tốt hơn là rửa bằng N₂. Việc rửa bằng N₂ có thể dùng cho nhiều mục đích như tinh chế khí tổng hợp cũng như để bổ sung hệ số tỷ lệ cần nitơ để tổng hợp amoniac sau.

Nitơ đối với đơn vị rửa N₂ (NWU) có thể được cung cấp bằng bộ tách không khí (ASU) mà tách không khí thành các thành phần chính nitơ và oxy. Oxy được sử dụng trong ATR và nitơ trong NWU.

Sau phần chuyển đổi và đơn vị loại bỏ CO₂, khí có thể chứa CO và CO₂ dư cùng với lượng nhỏ CH₄, Ar, He và H₂O.

CO₂ và H₂O tốt hơn là được loại bỏ trước khi rửa N₂ vì chúng sẽ đóng băng tại nhiệt độ vận hành thấp của quá trình rửa N₂. Điều này có thể ví dụ được hoàn thành bằng cách hấp thụ trong máy sấy chọn lọc phân tử gồm ít nhất hai bình, một bình trong quá trình vận hành, trong khi bình còn lại được phục hồi. Nitơ có thể được sử dụng làm khí khô để phục hồi.

Trong NWU, khí tổng hợp được rửa bằng nitơ lỏng trong cột trong đó CH₄, Ar, He và CO được loại bỏ. Khí tổng hợp được tinh chế tốt hơn là chứa chỉ ppm mức độ của Ar và CH₄.

Khí thải chứa tạp chất cùng với một vài khí nitơ tồn thất có thể được sử dụng có lợi làm nhiên liệu trong thiết bị đốt nóng lửa trực tiếp.

Sau khi NWU, khí nitơ có thể được bổ sung vào dòng quá trình để điều chỉnh hàm lượng N₂ đến tỷ lệ H₂/N₂ được ưu tiên là 3 trong dòng bổ sung đối với vòng tổng hợp amoniac.

Vì khí tổng hợp được tinh chế hiện nay chỉ chứa H₂ và N₂ trong hệ số tỷ lệ chính xác đối với việc tổng hợp amoniac cộng với mức độ ppm của bộ phận tổng hợp amoniac Ar và CH₄ có thể được coi là khí tự do trôi.

Vòng tổng hợp amoniac được định nghĩa là không có khí trơ khi không cần phải lọc sạch khí khỏi vòng vì việc tích tụ các chất trơ là không đáng kể nếu không có quá trình lọc như vậy.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Vị trí bên dưới chỉ đầu vào của các đơn vị

Vị trí	Vị trí 1	Vị trí 2	Vị trí 3	Vị trí 4	Vị trí 5	Vị trí 6	Vị trí 7
Nhiệt độ, °C	465	650	340	325	180	68	20
Áp suất, kg/cm ² g	42,4	40,2	37,1	37,1	35,8	34,3	33,7
Dòng, Nm ³ /giờ	227.249	231.433	498.691	545.746	545.649	481.494	382.357

Vị trí	Vị trí 8/9	Vị trí 10	Vị trí 11	Vị trí 12	Vị trí 13	Vị trí 14
Nhiệt độ, °C	15	-32	45	44,9	66	50
Áp suất, kg/cm ² g	32,7/185	8,2	51,5	255	42,8	0,51
Dòng, Nm ³ /giờ	447.373	219.762	67.158	47.055		102.651

Bảng 1: Các dòng và điều kiện vận hành đối với Fig. 1

Bảng 2 Thành phần hơi nước, vị trí đề cập đến Fig. 1

Chế phẩm, %mol	Vị trí 1	Vị trí 2	Vị trí 3	Vị trí 4	Vị trí 5	Vị trí 6	Vị trí 7	Vị trí 8/9	Vị trí 10	Vị trí 11	Vị trí 12	Vị trí 13	Vị trí 14
Ar			0,07	0,07	0,07	0,07	0,09						
C ₂ H ₆	0,04												
CH ₄	58,76	56,87	1,27	1,16	1,16	1,31	1,64						0,01
CO		0,02	21,46	3,75	5,70	6,46	8,10						0,02
CO ₂		0,89	4,08	19,61	17,65	19,97	20ppm			0,22	0,15	0,12	91,71
H ₂	2,11	5,63	52,49	47,97	61,86	70,10	87,84	75,00		0,03	0,05		0,20
N ₂	3,77	3,70	1,72	1,57	1,57	1,78	2,24	25,00					
CH ₃ OH				0,0586	0,0675	0,0099				0,4772	0,6795	0,0011	0,0466
NH ₃									100,00				
H ₂ O	35,30	32,87	18,90	25,81	11,92	0,28	0,07			99,27	99,11	99,88	8,02

Trùng chỉnh trước: Nhiệt độ vào/Nhiệt độ ra: 465/427°C ($\Delta T = -1^\circ\text{C}$)

Tỷ lệ hơi nước/cacbon, S/C = 0,6 đầu ra thiết bị trùng chỉnh

ATR:

Khí xử lý đưa vào ATR tại nhiệt độ 650°C và nhiệt độ oxy là khoảng 230°C.

Tỷ lệ cacbon/hơi nước, S/C=0,7 theo định nghĩa trong mô tả.

Khí xử lý đi ra khỏi phần trùng chỉnh tại nhiệt độ khoảng 1050°C thông qua bộ phận xả được bọc chịu nhiệt và chuyển dòng đến nồi hơi nhiệt phế thải trong bộ phận làm mát khí xử lý.

Phần chuyển đổi:

Các sản phẩm phụ phản ứng chuyển đổi chứa hơi nước được bổ sung vào khí tổng hợp đi vào bước chuyển đổi nhiệt độ cao chuyển đổi tỷ lệ hơi nước/cacbon thành 1,0 và hàm lượng metanol từ 0 đến 320 Nm³/giờ, vị trí 4

Phần chuyển đổi bao gồm hai bước chuyển đổi nhiệt độ cao

HT(1): Nhiệt độ vào/Nhiệt độ ra: 325/449°C ($\Delta T = 124^\circ\text{C}$)

HT(2): Nhiệt độ vào/Nhiệt độ ra: 340/368°C ($\Delta T = 28^\circ\text{C}$)

Sau khi trùng chỉnh, khoảng 26,5% thể tích CO có trong khí (cơ sở). Trong nhiệt độ cao bộ chuyển đổi CO, hàm lượng CO bị giảm xuống 9,8% thể tích, và nhiệt độ tăng từ 325°C đến 449°C. Hàm lượng nhiệt của dòng chảy ra từ bộ chuyển đổi CO nhiệt độ cao được khôi phục trong nồi hơi nhiệt phế thải và trong thiết bị đun nóng sơ bộ nước cấp vào nồi hơi.

Khí xử lý theo đó được làm mát xuống nhiệt độ 340°C và được chuyển sang bộ chuyển đổi chuyển đổi nhiệt độ cao thứ hai trong đó hàm lượng CO bị giảm xuống khoảng 6,5% thể tích, trong đó nhiệt độ tăng lên đến 368°C.

Hàm lượng metanol đi ra khỏi phần chuyển đổi là 368 Nm³/giờ, vị trí 5.

Rửa khí tổng hợp

Sau khi phần chuyển đổi khí tổng hợp được làm lạnh và rửa bằng nước

Hàm lượng metanol trong khí tổng hợp, vị trí 6, đi ra khỏi bước rửa khí tổng hợp là 47,7Nm³/giờ sau khi tách phần ngưng từ quy trình và rửa nước.

Thiết bị loại bỏ khí của phần ngưng từ quy trình

Phần ngưng từ quy trình và rửa nước được rút ra với hơi nước làm giảm metanol trong phần ngưng từ quy trình và nước rửa từ 320,5 Nm³/giờ, vị trí 11 xuống 0,7 Nm³/giờ trong vị trí 13.

Hơi nước loại bỏ, vị trí 12, đi ra khỏi thiết bị loại bỏ khí của phần ngưng bao gồm 320 Nm³/giờ metanol, trong ví dụ này, toàn bộ hơi nước được bổ sung lại vào phần chuyển đổi như được mô tả ở trên.

Phần loại bỏ CO₂

Hàm lượng CO₂ trong dòng ra từ phần chuyển đổi được giảm xuống 20 ppm. Toàn bộ metanol trong khí tổng hợp đi vào bước loại bỏ CO₂ sẽ ra khỏi bước bằng dòng sản phẩm CO₂, vị trí 14.

Bộ phận rửa N₂

Bước thứ nhất trong bộ phận này là loại bỏ định lượng CO₂ và H₂O trong máy sấy chọn lọc phân tử. Bước tiếp theo là rửa N₂ lỏng loại bỏ các thành phần không phải là H₂ và N₂ xuống mức ppm. Bước thứ ba là điều chỉnh tỷ lệ H₂/N₂ đến khoảng 3 sử dụng nitơ dạng khí.

Máy ép khí tổng hợp:

Khí tổng hợp được nén nằm trong khoảng từ 33,7 đến 185,8 kg/cm²g trong máy ép khí tổng hợp hai ống loại ly tâm. Phần ống cuối tạo ra việc quay vòng máy ép trong vòng tổng hợp.

Vòng tự do trượt: vòng có thể được đề cập là trượt khi không có hệ thống khí làm sạch.

Lượng nhỏ khí trượt đi vào vòng với khí tổng hợp bổ sung sẽ gom lại trong vòng cho tới khi lượng khí trượt hòa tan trong amoniac lỏng thoát ra khỏi bình xả bằng lượng vào vòng lặp. Khí loại bỏ từ bình xả được tái tạo lại vào máy ép khí tổng hợp.

Mức độ trượt được tái chế được phụ thuộc vào mức độ trượt được hòa tan trong amoniac lỏng đi ra khỏi máy tách amoniac và bình xả.

Nếu mức độ của khí trượt trong vòng được yêu cầu có thể bị giảm xuống bằng cách làm sạch từng đợt dòng khí nhỏ.

Trong ví dụ này, mức tro trong khí được tinh chế đi ra khỏi việc rửa N₂ là 17 ppm Ar, trong khí bổ sung là 53 ppm Ar (sau khi bổ sung dòng khí thải ra từ bình xả) và 0,30% Ar bộ chuyển đổi vào.

Kết luận

Ví dụ chỉ ra rằng quy trình được mô tả trong sáng chế làm giảm sự hình thành sản phẩm phụ metanol bằng $320/(320+48,4)*100=86,9\%$. Ngoài ra, quy trình đã có đảm bảo hàm lượng metanol trong dòng CO₂, vị trí 14, là ít hơn hàm lượng thu được trong quy trình đã biết thông thường trong quá trình vận hành ngày nay và cho phép giảm xuống mức thấp hơn nên điều này được yêu cầu.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất khí tổng hợp amoniac, quy trình này bao gồm các bước:

- trùng chỉnh hydrocacbon cấp vào ở phần trùng chỉnh nhờ đó thu được khí tổng hợp bao gồm CH_4 , CO , CO_2 , H_2 và H_2O

- chuyển đổi khí tổng hợp trong phần chuyển đổi bao gồm một hoặc nhiều bước chuyển đổi nối tiếp

- rửa tùy ý khí tổng hợp đi ra khỏi phần chuyển đổi bằng nước

- chuyển phần ngưng từ quy trình có nguồn gốc từ việc làm lạnh và rửa tùy ý khí tổng hợp đi ra khỏi phần chuyển đổi vào thiết bị loại bỏ khí của phần ngưng từ quy trình, trong đó các sản phẩm phụ của bước chuyển đổi đã hòa tan và khí đã hòa tan được rút ra khỏi phần ngưng từ quy trình sử dụng hơi nước tạo thành dòng hơi nước,

- bổ sung ít nhất một phần dòng hơi nước từ thiết bị loại bỏ khí của phần ngưng từ quy trình vào khí tổng hợp sau phần trùng chỉnh, trước bước chuyển đổi cuối cùng, trong đó:

- tỷ lệ hơi nước/cacbon trong bước trùng chỉnh và bước chuyển đổi là nhỏ hơn 2,6.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó một và nhiều bước chuyển đổi là một hoặc nhiều bước chuyển đổi nhiệt độ cao (HT), sử dụng chất xúc tác gốc kẽm - nhôm oxit được thúc đẩy, với khả năng làm mát và/hoặc bổ sung hơi nước ở giữa.

3. Quy trình theo điểm 2, trong đó nhiệt độ trong (các) bước chuyển đổi nhiệt độ cao là $300 - 600^\circ\text{C}$, như $320 - 550^\circ\text{C}$.

4. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chất xúc tác chuyển đổi HT gốc kẽm - nhôm oxit được thúc đẩy bao gồm tỷ lệ mol Zn/Al nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,0 và hàm lượng của kim loại kiềm nằm trong khoảng từ 0,4 đến 8,0% khối lượng và hàm lượng đồng nằm trong khoảng từ 0 đến 10% dựa trên khối lượng của chất xúc tác được oxy hóa.

5. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó tỷ lệ hơi nước/cacbon trong bước trùng chỉnh là 2,6 - 0,1, 2,4 - 0,1, 2 - 0,2, 1,5 - 0,3 hoặc 1,4 - 0,4, như 1,2 hoặc 1 hoặc 0,6.

6. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó bước trùng chỉnh diễn

ra trong thiết bị trùng chỉnh tự điều nhiệt (ATR).

7. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó tốc độ dòng chảy trong không gian trong ATR nhỏ hơn $20.000 \text{ Nm}^3 \text{ C/m}^3/\text{giờ}$, tốt hơn là nhỏ hơn $12.000 \text{ Nm}^3 \text{ C/m}^3/\text{giờ}$ và tốt nhất là nhỏ hơn $7000 \text{ Nm}^3 \text{ C/m}^3/\text{giờ}$.

8. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó quy trình này còn bao gồm bước trùng chỉnh trước.

9. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó quy trình này bao gồm một hoặc nhiều bước chuyển đổi bổ sung bao gồm một hoặc nhiều bước chuyển đổi nhiệt độ cao, một hoặc nhiều bước chuyển đổi nhiệt độ trung bình và/hoặc một hoặc nhiều bước chuyển đổi nhiệt độ thấp.

10. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó hơi nước được tùy ý bổ sung vào khí tổng hợp trước một hoặc nhiều bước chuyển đổi bổ sung sau bước chuyển đổi nhiệt độ cao.

11. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, còn bao gồm bước loại bỏ CO_2 để loại bỏ CO_2 ra khỏi khí tổng hợp xuống mức nhỏ hơn 400 vppm CO_2 , như dưới 100 vppm hoặc trong một vài phương án được ưu tiên xuống 20 vppm hoặc thấp hơn.

12. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, còn bao gồm bước rửa N_2 .

13. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó dòng hơi nước chứa nhiều hơn 90% metanol đã hòa tan trong phần ngưng từ quy trình, như nhiều hơn 95% metanol đã hòa tan trong phần ngưng từ quy trình, như nhiều hơn 99% metanol hòa tan trong phần ngưng từ quy trình.

14. Quy trình sản xuất amoniac, trong đó khí tổng hợp amoniac thu được bằng quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 13.

15. Quy trình sản xuất amoniac theo điểm 14, trong đó vòng quy trình amoniac là vòng tự do trợ.

16. Hệ thống sản xuất được sắp xếp để thực hiện quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 15.

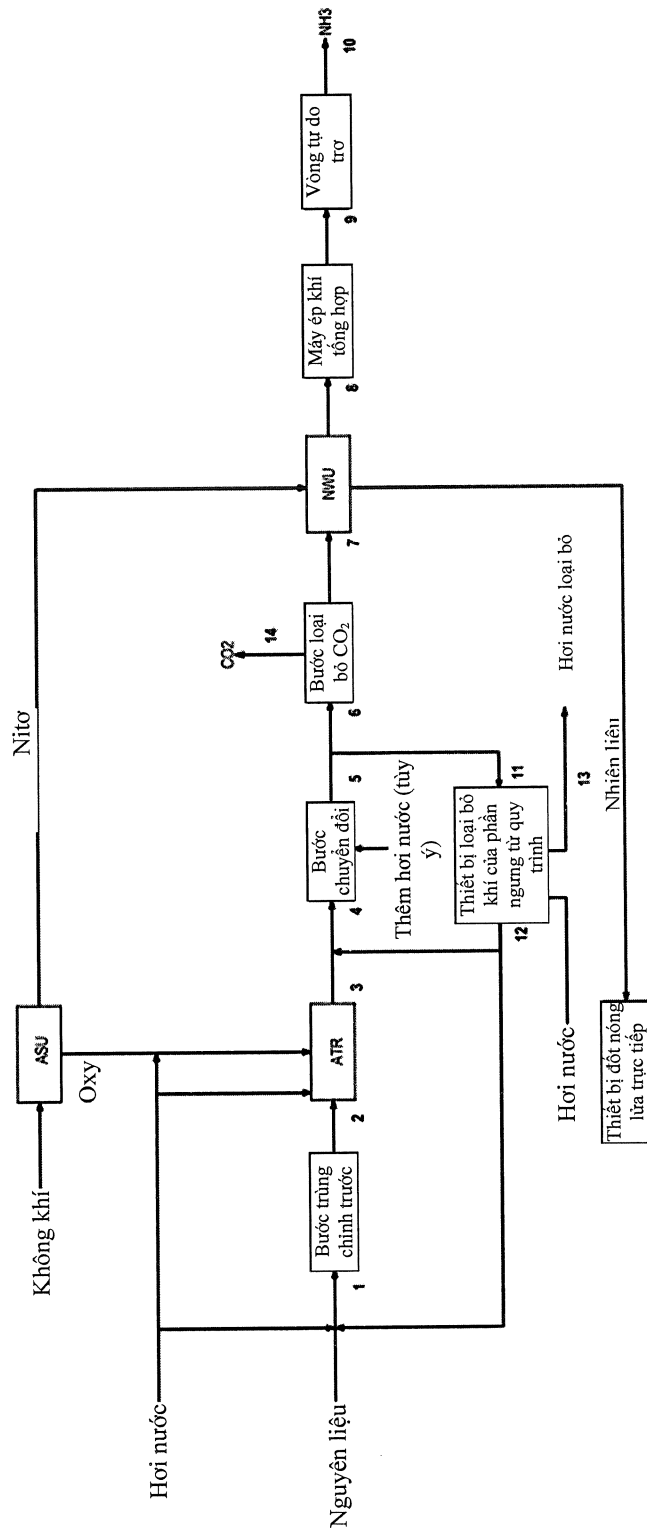


Fig. 1

