



(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)



1-0038376

(51)^{2020.01} C25B 1/00; C25B 1/04

(13) B

(21) 1-2020-02076

(22) 01/10/2018

(86) PCT/EP2018/076616 01/10/2018

(87) WO 2019/072608 18/04/2019

(30) PA 2017 00568 11/10/2017 DK

(45) 25/01/2024 430

(43) 25/08/2020 389

(73) HALDOR TOPSØE A/S (DK)

Haldor Topsøes Allé 1, 2800 Kgs. Lyngby, Denmark

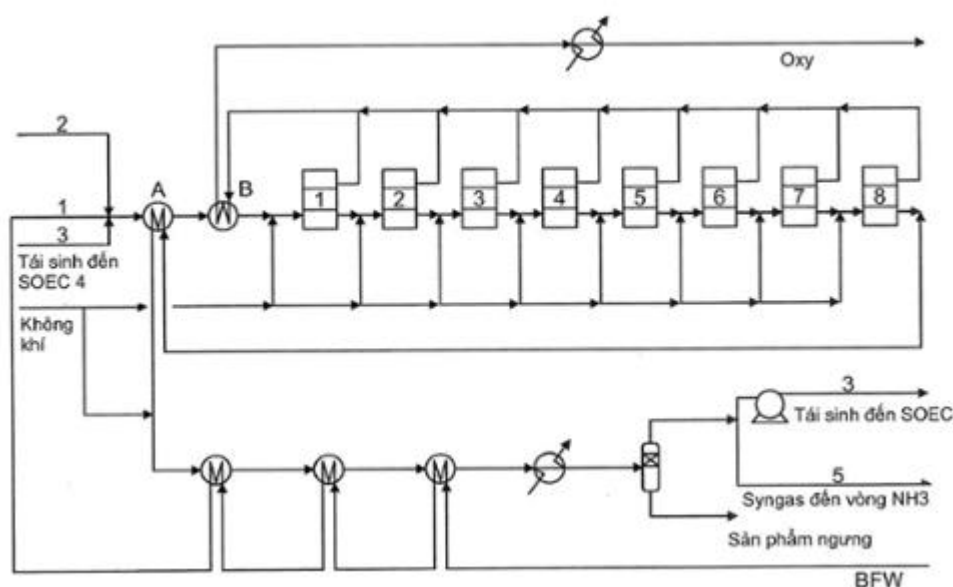
(72) HANSEN, John Bøgild (DK).

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

(54) PHƯƠNG PHÁP TẠO KHÍ TỔNG HỢP ĐỂ SẢN XUẤT AMONIAC

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp tạo khí tổng hợp amoniac bằng điện phân, bao gồm các bước: cấp liệu hỗn hợp gồm hơi nước và không khí nén vào bộ thứ nhất của dãy các bộ điện phân và cho cửa xả từ một bộ điện phân qua cửa nạp của bộ điện phân tiếp theo cùng với không khí,

các bộ điện phân được chạy ở chế độ thu nhiệt và phần nitơ của khí tổng hợp được tạo ra bằng cách đốt cháy hydro do sự điện phân hơi nước bởi không khí tạo ra trong hoặc giữa các bộ điện phân. Các bộ điện phân tốt hơn là các cụm bình điện phân oxit rắn (SOEC).

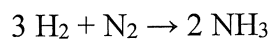


Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp mới để tạo khí tổng hợp để sản xuất amoniac. Theo phương án cụ thể về phương pháp này, khí tổng hợp được tạo ra bằng cách sử dụng các cụm bình điện phân oxit rắn (SOEC).

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Nhà máy sản xuất amoniac điển hình trước hết chuyển hóa khí hydrocacbon đã khử lưu huỳnh, như khí thiên nhiên (tức là metan) hoặc LPG (khí dầu mỏ hóa lỏng, như propan và butan) hoặc khí naphta dầu mỏ thành khí hydro bằng cách trùng chỉnh (reforming). Tiếp theo, hydro được kết hợp với nitơ tạo ra amoniac nhờ quá trình Haber-Bosch



Do đó, việc tổng hợp amoniac (NH_3) cần đến khí tổng hợp (syngas) bao gồm hydro (H_2) và nitơ (N_2) theo tỷ lệ mol thích hợp khoảng 3:1.

Amoniacc là một trong số các hóa chất được sản xuất rộng rãi nhất, và nó được tổng hợp trực tiếp bằng cách sử dụng khí hydro và nitơ làm các chất phản ứng mà không có tiền chất hoặc sản phẩm phụ. Ở trạng thái khí, nitơ là rất khó dụng dưới dạng N_2 , và thường được tạo ra bằng cách tách nó ra khỏi không khí. Việc tạo ra hydro (H_2) vẫn gặp phải thách thức và, để tổng hợp amoniacc trong công nghiệp, cách phổ biến nhất để thu nó là từ trùng chỉnh metan hơi (SMR) khí thiên nhiên. Hơn nữa, khi không khí được sử dụng cho các quá trình trùng chỉnh, N_2 cũng được đưa vào, do đó nhu cầu về thiết bị tách không khí trở nên không cần thiết, nhưng cần quá trình làm sạch để loại bỏ các chất chứa oxy, như O_2 , CO , CO_2 và H_2O , nhằm ngăn không cho các chất xúc tác bị hư hại trong bộ phận chuyển hóa amoniacc. Cacbon dioxit là sản phẩm của SMR và có thể được tách ra và thu hồi trên trong nhà máy. Do đó, việc tạo ra hydro là quá trình quan trọng trong tổng hợp amoniacc, và mong muốn tạo ra lượng amoniacc ổn định để làm giảm sự tiêu thụ nguồn sơ cấp, như khí thiên nhiên, và để tránh phát thải CO_2 từ quá trình này.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích căn bản theo sáng chế là tạo ra khí tổng hợp amoniac bằng điện phân, ví dụ trong các cụm SOEC, mà không phải sử dụng tách không khí. Tất nhiên SOEC có thể được sử dụng để tạo ra lượng hydro cần thiết, nhưng tiếp theo có thể cần đến thiết bị tách không khí riêng. Các thiết bị như vậy, nhất là quy mô nhỏ, là đắt đỏ. Mục đích tiếp theo là đốt cháy không khí bên trong bộ điện phân, như cụm SOEC, hoặc giữa các bộ điện phân và căn bản sử dụng khả năng bộ điện phân tách oxy ra khỏi hydro.

Do đó, sáng chế đề xuất phương pháp tạo khí tổng hợp để sản xuất amoniac bằng điện phân, tốt hơn là bằng các cụm SOEC. Phương pháp này tránh được việc sử dụng bất kỳ thiết bị tách không khí (sinh hàn, hấp phụ áp suất thay đổi hoặc dạng tương tự) bằng cách tận dụng khả năng hoạt động ở chế độ thu nhiệt, và nó cung cấp lượng nitơ cần thiết bằng cách đốt cháy hydro do sự điện phân hơi nước bởi không khí tạo ra. Theo phương án được ưu tiên, trong đó các cụm SOEC được sử dụng, sự đốt cháy hydro có thể diễn ra bên trong các cụm này hoặc giữa các cụm riêng biệt.

Cụ thể, sáng chế đề cập đến phương pháp tạo khí tổng hợp amoniac bằng điện phân, phương pháp nói trên bao gồm các bước:

- cấp liệu hỗn hợp gồm hơi nước và không khí nén vào bộ điện phân hoặc vào bộ thứ nhất của dãy các bộ điện phân và
- cho cửa xả từ một bộ điện phân qua cửa nạp của bộ điện phân tiếp theo, cùng với không khí được thêm sau mỗi bộ điện phân hoặc chỉ thêm không khí sau bộ điện phân cuối cùng, trong đó các bộ điện phân được chạy ở chế độ trung hòa nhiệt hoặc thu nhiệt và phần nitơ của khí tổng hợp được tạo ra bằng cách đốt cháy hydro do sự điện phân hơi nước bởi không khí tạo ra trong hoặc giữa các bộ điện phân.

Dấu hiệu chỉ thêm không khí trước và sau (các) bộ điện phân dẫn đến tiêu thụ năng lượng tăng không đáng kể, nhưng mặt khác dễ thực hiện hơn nhiều, và vẫn có thể tránh được bước tách không khí.

Các bộ điện phân tốt hơn là các cụm SOEC. Khi các cụm SOEC được sử dụng làm các bộ điện phân, điện áp hoạt động của các cụm này tốt hơn là thấp hơn điện áp trung hòa nhiệt, là điện áp nhiệt động lực tối thiểu mà tại đó bộ điện phân cách ly hoàn toàn có thể hoạt động, nếu không có dòng nhiệt thuận đi vào hoặc đi ra. Việc đốt cháy hydro do sự

điện phân hơi nước bởi không khí tạo ra có thể được thực hiện bên trong các cụm SOEC hoặc giữa các cụm SOEC riêng biệt.

Theo phương án được ưu tiên, hơi nước được sử dụng là hơi nước từ vòng tổng hợp amoniac, mà được trộn với khí tổng hợp amoniac tái sinh.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig. 1 là sơ đồ thể hiện phương pháp tạo khí tổng hợp amoniac bằng điện phân.

Mô tả chi tiết sáng chế

Điện áp hoạt động của các cụm thấp hơn điện áp trung hòa nhiệt nghĩa là nhiệt độ sẽ giảm qua cụm đoạn nhiệt. Tiếp theo, nhiệt độ đầu vào đối với cụm kế tiếp được gia tăng trở lại bằng cách đốt cháy một phần hydro tạo ra trong không khí, do đó cung cấp nito cần cho phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện trong vòng tổng hợp riêng biệt.

Biết rõ rằng hydro cần cho tổng hợp amoniac có thể được tạo ra bằng điện phân, ví dụ bằng cách điện phân nước, quy trình này thực tế đã được thực hiện trên quy mô công nghiệp.

Tiếp theo, nito cần cho tổng hợp amoniac được tạo ra bằng cách tách không khí, bằng cách tách sinh hàn, bằng chu trình hấp phụ áp suất thay đổi (PSA) hoặc bằng cách sử dụng màng. Các thiết bị tách không khí riêng biệt như vậy làm tăng chi phí đầu tư, và chúng cần duy trì thường xuyên trong trường hợp của PSA hoặc màng. Sáng chế loại bỏ được các vấn đề này.

Việc điều chế khí tổng hợp amoniac bằng điện phân đã được mô tả trong nhiều patent và đơn patent. Do đó, phương pháp tổng hợp khí amoniac bằng điện hóa anot được mô tả trong US 2006/0049063. Phương pháp này bao gồm cấp chất điện phân giữa anot và catot, oxy hóa chất chứa nito có điện tích âm và chất chứa hydro có điện tích âm có mặt trong chất điện phân tại anot để lần lượt tạo ra chất nito và chất hydro được hấp phụ, và cho chất nito được hấp phụ phản ứng với chất hydro được hấp phụ để tạo ra amoniac.

Trong US 2012/0241328, amoniac được tổng hợp bằng cách sử dụng các phản ứng điện hóa và phi điện hóa. Các phản ứng điện hóa xảy ra trong bình điện phân có màng dẫn ion lithi chia bình điện phân thành khoang chất điện phân quanh anot và khoang chất điện phân quanh catot, khoang thứ hai này bao gồm catot xếp gắn chặt vào màng dẫn ion lithi.

WO 2008/154257 bộc lộ quy trình sản xuất amoniac bao gồm tạo ra nitơ từ sự đốt cháy dòng hydro trộn với không khí. Hydro dùng để tạo ra nitơ cho quy trình đốt cháy amoniac có thể được tạo ra bằng cách điện phân nước. Hydro tạo ra bằng điện phân nước cũng có thể được kết hợp với nitơ để tạo ra amoniac.

Đến nay, có rất ít lưu ý về việc sản xuất amoniac bằng cách sử dụng khí tổng hợp được tạo ra bằng điện phân, nhất là được tạo ra bằng cách sử dụng các cụm SOEC. Mới đây, việc thiết kế và phân tích hệ thống dùng để sản xuất amoniac “xanh” bằng cách sử dụng điện từ các nguồn năng lượng tái tạo đã được mô tả (Applied Energy **192** (2017) 466-476). Trong khái niệm này, điện phân oxit rắn (SOE) để tạo ra hydro được thực hiện nhờ bình phản ứng Haber-Bosch cải tiến, và thiết bị tách không khí được bao gồm để cấp nitơ tinh khiết. Việc sản xuất amoniac mà không phát thải CO₂ được cho là có thể đạt được với lượng điện đầu vào giảm 40% so với các nhà máy tương đương.

Khái niệm linh động đối với việc tổng hợp amoniac từ H₂ tạo ra không liên tục được mô tả (Chem. Ing. Tech. **86** No.5 (2014), 649-657) và được so sánh với các khái niệm điện-đến-khí được bàn luận rộng rãi ở cấp độ kỹ thuật và kinh tế.

Tổng hợp amoniac bằng điện phân trong các muối nóng chảy ở áp suất khí quyển đã được mô tả (J. Am. Chem. Soc. **125** No.2 (2003), 334-335), trong đó phương pháp điện hóa mới với hiệu suất dòng cao và nhiệt độ thấp hơn so với trong quy trình Haber-Bosch được sử dụng. Trong phương pháp này, ion nitrua (N³⁻), được tạo ra bằng cách khử khí nitơ tại catot, được oxy hóa anot và phản ứng với hydro để tạo ra amoniac tại anot.

Frattini et al. (Renewable Energy **99** (2016), 472-482) mô tả phương pháp hệ thống trong đánh giá năng lượng của các nguồn năng lượng tái tạo khác nhau được tích hợp trong các nhà máy sản xuất amoniac. Tác động của ba chiến lược khác nhau đối với tích hợp các nguồn năng lượng tái tạo và tính ổn định quy mô lớn trong quy trình tổng hợp amoniac được nghiên cứu bằng cách sử dụng các mô phỏng nhiệt hóa. Để đánh giá đầy đủ các lợi ích của toàn hệ thống, sự cân bằng của nhà máy, việc sử dụng các thiết bị bổ sung và sự phát thải khí nhà kính tương đương đã được xem xét.

Pfromm (J. Renewable Sustainable Energy **9** (2017), 034702) mô tả và tóm tắt tình trạng kỹ thuật gần nhất và nhất là sự quan tâm trở lại đối với sản xuất amoniac phi hóa thạch và các phương án thay thế khả dĩ đối với quy trình Haber Bosch.

Cuối cùng, Wang et al. (AIChE Journal **63** No. 5 (2017), 1620-1637) đề cập đến hệ thống dự trữ năng lượng trên cơ sở amoniac bằng cách sử dụng bình nén nhiên liệu oxy rắn thuận nghịch (R-SOFC) để chuyển hóa điện, kết hợp với các quy trình tổng hợp và phân hủy amoniac bên ngoài và chu trình điện hơi nước. Oxy tinh khiết, được tạo ra dưới dạng sản phẩm phụ trong quá trình tách nước điện hóa, được sử dụng để chạy bình nhiên liệu.

Sáng chế được mô tả chi tiết hơn bằng ví dụ sau có tham chiếu đến hình vẽ kèm theo, minh họa một phương án cụ thể.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Hơi nước quá nhiệt ở 400°C và 40 barg (1), được tạo ra trong vòng tổng hợp amoniac (2) và trong bộ điện phân SOEC gồm có tám cụm SOEC giống hệt nhau (đánh số 1-8), được trộn với khí tổng hợp amoniac tái sinh (3), khí này là hỗn hợp gồm hydro và nitơ, tốt hơn là theo tỷ lệ 3:1. Hỗn hợp này được chuyển qua bộ trao đổi nhiệt cấp/xả thứ nhất (A) và thứ hai (B), nơi nó được trao đổi nhiệt bằng cách sử dụng khí lần lượt đến từ phía catot (nhiên liệu) của các cụm SOEC và từ phía anot (oxy) của các cụm SOEC. Tiếp theo, không khí nén (4) ở 40 barg được thêm vào bộ phận đốt xúc tác (không được thể hiện trên hình vẽ), và nhiệt độ tăng đến 785°C tại đầu vào cụm SOEC thứ nhất. Cụm này được hoạt động ở 1175 mV cho mỗi bình, dẫn đến nhiệt độ qua cụm giảm xuống 692°C tại đầu ra. Không khí nén được thêm vào phần xả từ cụm SOEC thứ nhất với lượng dẫn đến nhiệt độ 785°C tại đầu vào cụm SOEC thứ hai. Cụm thứ hai được hoạt động ở điện áp 1196 mV cho mỗi bình, dẫn đến nhiệt độ đầu ra là 722°C. bước thêm không khí này được lặp lại năm lần giữa các cụm (tổng số cụm SOEC là tám).

Sau khi trao đổi nhiệt với hơi nước đến và khí tái sinh trong bộ trao đổi nhiệt thứ nhất (A), không khí bổ sung được thêm vào để cho thành phần khí cuối là khí tổng hợp amoniac theo hệ số tỷ lệ và nhu cầu hơi nước cho bộ SOEC được đảm bảo. Hơi nước bổ sung ngoài lượng được tạo ra trong vòng tổng hợp amoniac được thu bằng cách làm lạnh khí này sau điểm thêm không khí cuối.

Cuối cùng, hơi nước không được chuyển hóa được ngưng tụ trong bình ngưng (C), và khí được tách thành hai dòng: một dòng (3) được nén lại và được tái sinh đến đầu vào của bộ SOEC, trong khi dòng còn lại (5) được tiếp tục nén và sấy khô và tiếp theo được chuyển đến vòng tổng hợp amoniac.

Để tránh hư hại chất xúc tác trong vòng tổng hợp amoniac, CO_2 phải được loại bỏ định lượng ra khỏi không khí được sử dụng. Việc này có thể được thực hiện bằng các phương pháp vật lý hoặc hóa học loại bỏ CO_2 và/hoặc bằng cách metan hóa CO_2 và CO, mà sẽ được tạo ra trong bộ SOEC, trong bình phản ứng metan hóa trước khi đi qua syngas (5) đến vòng tổng hợp.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp tạo khí tổng hợp amoniac bằng điện phân, phương pháp nói trên bao gồm các bước
 - cấp liệu hỗn hợp gồm hơi nước và không khí nén vào bộ điện phân hoặc vào bộ thứ nhất của dãy các bộ điện phân và
 - cho cửa xả từ một bộ điện phân qua cửa nạp của bộ điện phân tiếp theo, cùng với không khí được thêm sau mỗi bộ điện phân hoặc chỉ thêm không khí sau bộ điện phân cuối cùng, trong đó các bộ điện phân được chạy ở chế độ trung hòa nhiệt hoặc thu nhiệt và phần nitơ của khí tổng hợp được tạo ra bằng cách đốt cháy hydro do sự điện phân hơi nước bởi không khí tạo ra trong hoặc giữa các bộ điện phân.
2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó không khí chỉ được thêm trước và sau (các) bộ điện phân.
3. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó (các) bộ điện phân là các cụm bình điện phân oxit rắn (SOEC).
4. Phương pháp theo điểm 2, trong đó điện áp hoạt động của các cụm này là thấp hơn điện áp trung hòa nhiệt.
5. Phương pháp theo điểm 3 hoặc 4, trong đó việc đốt cháy hydro do sự điện phân hơi nước bởi không khí tạo ra được thực hiện bên trong các cụm SOEC hoặc giữa các cụm SOEC riêng biệt.
6. Phương pháp theo điểm bất kỳ nêu trên, trong đó hơi nước được sử dụng là hơi nước từ vòng tổng hợp amoniac.
7. Phương pháp theo điểm 6, trong đó hơi nước được trộn với khí tổng hợp tái sinh.

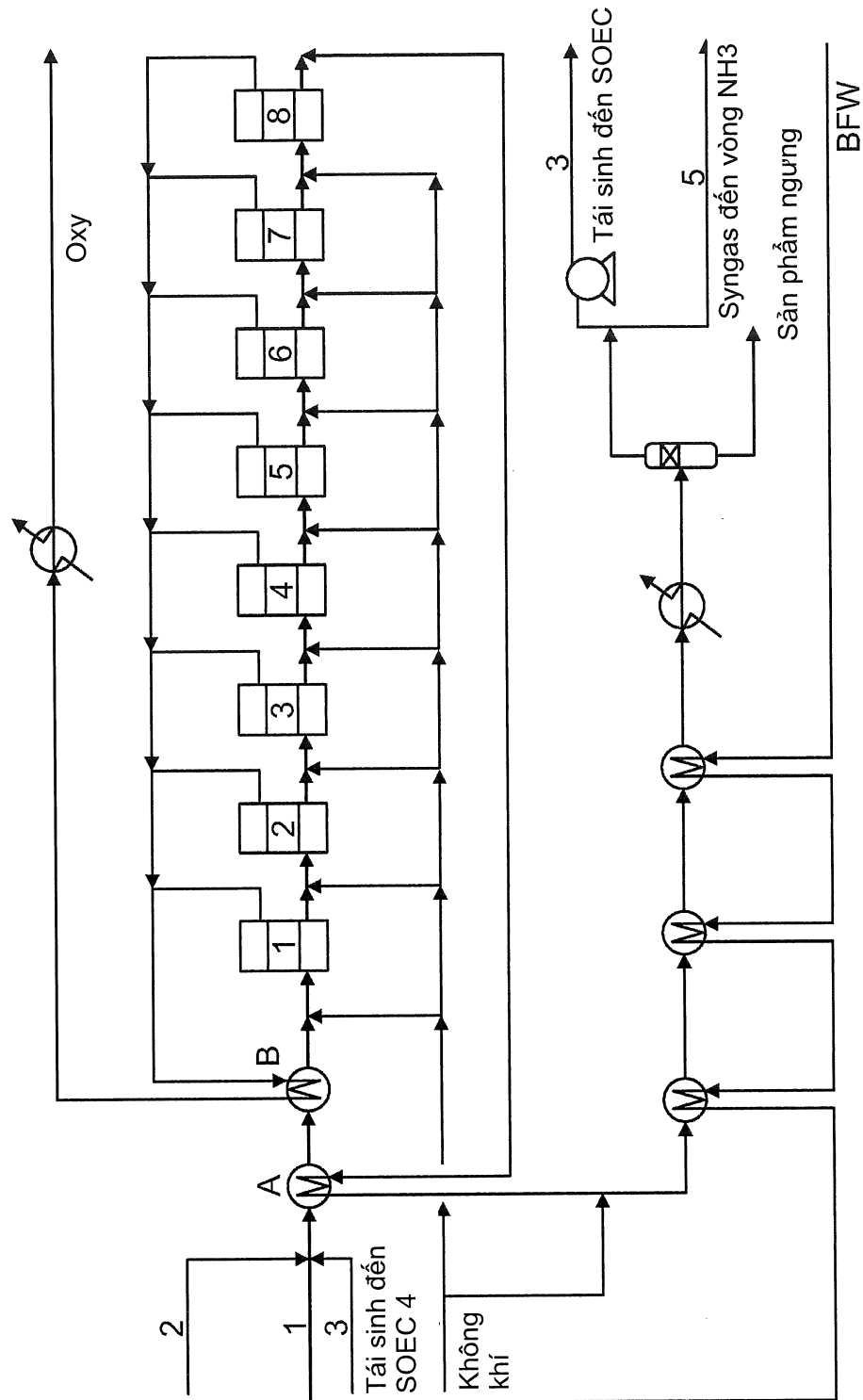


Fig. 1