(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

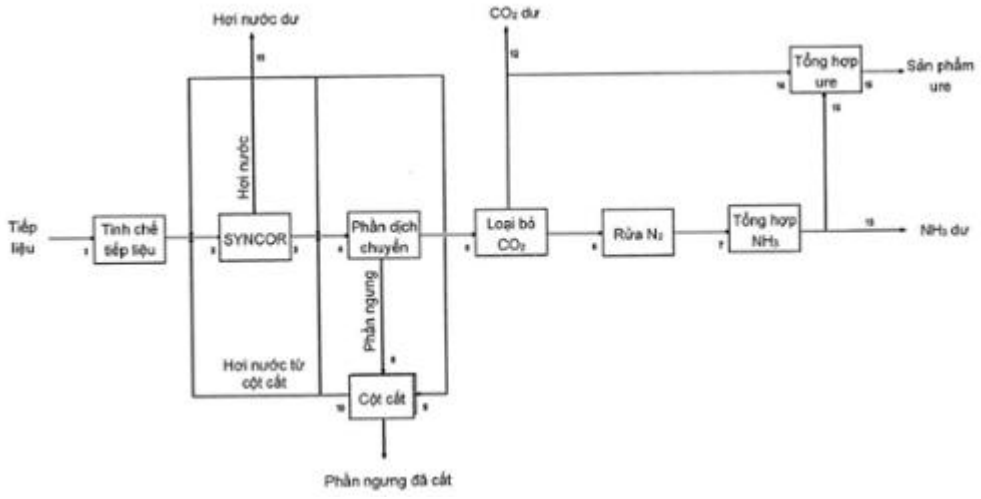
(11) **1-0039184**

(51)[7] **C01C 1/04**; C07C 273/04; C01B 3/02 (13) **B**

(21) 1-2019-05430 (22) 07/03/2018
(86) PCT/EP2018/055668 07/03/2018 (87) WO 2018/162594 13/09/2018
(30) PA 2017 00159 07/03/2017 DK
(45) 25/03/2024 432 (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 Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) QUY TRÌNH SẢN XUẤT URE CÓ KIỂM SOÁT LƯỢNG DƯ CO2 VÀ/HOẶC NH3

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất ure, quy trình này bao gồm các bước:
- tinh chế khí tiếp liệu hydrocacbon bằng cách loại bỏ các thành phần lưu huỳnh và/hoặc clorua nếu có mặt,
- trùng chỉnh khí tiếp liệu hydrocacbon trong bước trùng chỉnh trong đó tỷ số hơi nước/cacbon là nhỏ hơn 2,6 nhờ đó thu được khí tổng hợp bao gồm CH_4, CO, CO_2, H_2 và H_2O,
- tùy ý bổ sung H_2O vào khí tổng hợp từ bước trùng chỉnh bằng cách duy trì tổng hơi nước/cacbon nhỏ hơn 2,6,
- dịch chuyển khí tổng hợp trong phần dịch chuyển bao gồm một hoặc nhiều bước dịch chuyển tốt hơn là theo loạt,
- tùy ý rửa khí tổng hợp rời khỏi phần dịch chuyển bằng nước,
- loại bỏ CO_2 ra khỏi khí tổng hợp từ phần dịch chuyển trong bước loại bỏ CO_2 thu được khí tổng hợp với nhỏ hơn 500 ppm CO_2, tốt hơn là nhỏ hơn 20 ppm CO_2 và khí sản phẩm CO_2,
- loại bỏ lượng dư H_2O và/hoặc CO_2 ra khỏi khí tổng hợp tốt hơn là trong bước hấp thụ,
- loại bỏ CH_4, CO, Ar và/hoặc He tốt hơn là trong thiết bị rửa nitơ và bổ sung nitơ theo tỷ lượng để tạo ra NH_3 vào khí tổng hợp,
- tổng hợp NH_3 thu được sản phẩm NH_3,
- bổ sung ít nhất một phần sản phẩm CO_2 và ít nhất một phần sản phẩm NH_3 vào bước tổng hợp ure tạo ra sản phẩm ure, trong đó lượng dư CO_2 và/hoặc NH_3 được kiểm soát bằng cách điều chỉnh hơi nước/cacbon trong bước trùng chỉnh và/hoặc bổ sung H_2O tiền lưu bước dịch chuyển và/hoặc điều chỉnh nhiệt độ đầu vào đến ít nhất một trong số một hoặc nhiều bước dịch chuyển.


Hơi nước dư
CO_2 dư
Tổng hợp ure
Sản phẩm ure
Hơi nước
Tiếp liệu
Tinh chế tiếp liệu
SYNCOR
Phân dịch chuyển
Loại bỏ CO_2
Rửa N_2
Tổng hợp NH_3
NH_3 dư
Phần ngưng
Hơi nước từ cột cất
Cột cất
Phần ngưng đã cất

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất ure cho phép cải thiện kiểm soát lượng dư CO_2 và/hoặc NH_3.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Ngày nay, theo yêu cầu và sự cạnh tranh trong sản xuất amoniac và sản xuất ure liên quan, các nỗ lực đáng để đã được tập trung vào việc phát triển sản xuất tối ưu hóa, với mục đích cải thiện hiệu quả năng lượng chung, làm giảm tác động môi trường và làm giảm chi phí vốn.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất ure cho phép cải thiện kiểm soát lượng CO_2 đầu ra.

Theo khía cạnh thứ hai, sáng chế đề xuất quy trình dẫn đến sản xuất ure hiệu quả chi phí cao, thân thiện với môi trường và tin cậy cao.

Các ưu điểm này và các ưu điểm khác đạt được bằng quy trình sản xuất ure, quy trình này bao gồm các bước:

- Tùy ý tinh chế khí tiếp liệu hydrocacbon bằng cách loại bỏ các thành phần lưu huỳnh và/hoặc clorua nếu có mặt,
- trùng chỉnh khí tiếp liệu hydrocacbon trong bước trùng chỉnh trong đó tỷ số hơi nước/cacbon là nhỏ hơn 2,6 nhờ đó thu được khí tổng hợp bao gồm CH_4, CO, CO_2, H_2 và H_2O,
- tùy ý bổ sung H_2O vào khí tổng hợp từ bước trùng chỉnh bằng cách duy trì tổng hơi nước/cacbon nhỏ hơn 2,6,
- dịch chuyển khí tổng hợp trong phần dịch chuyển bao gồm một hoặc nhiều bước dịch chuyển tốt hơn là theo loạt,
- tùy ý rửa khí tổng hợp rời khỏi phần này bằng nước,
- loại bỏ CO_2 ra khỏi khí tổng hợp trong bước loại bỏ CO_2 thu được khí tổng hợp với nhỏ hơn 500 ppm CO_2, tốt hơn là nhỏ hơn 20 ppm CO_2 và khí sản phẩm CO_2,
- loại bỏ lượng dư H_2O và/hoặc CO_2 ra khỏi khí tổng hợp tốt hơn là trong bước hấp thụ,

- loại bỏ CH_4, CO, Ar và/hoặc He tốt hơn là trong thiết bị rửa nitơ và bổ sung nitơ theo hệ số tỷ lượng để tạo ra NH_3 vào khí tổng hợp,
- tổng hợp NH_3 thu được sản phẩm NH_3,
- bổ sung ít nhất một phần sản phẩm CO_2 và ít nhất một phần sản phẩm NH_3 vào bước tổng hợp ure tạo ra sản phẩm ure,

trong đó lượng dư CO_2 và/hoặc NH_3 được kiểm soát bằng cách điều chỉnh hơi nước/cacbon trong bước trùng chỉnh và/hoặc điều chỉnh bổ sung H_2O tiền lưu và/hoặc ở giữa các bước dịch chuyển và/hoặc điều chỉnh nhiệt độ đầu vào đến ít nhất một trong số một hoặc nhiều bước dịch chuyển.

Tỷ số hơi nước/cacbon nhỏ hơn 2,6 có một số ưu điểm liên quan đến sáng chế. Ví dụ, việc làm giảm tỷ số hơi nước/cacbon nói chung dẫn đến làm giảm dòng nguyên liệu cấp cộng với hơi nước qua phần trùng chỉnh và phần làm lạnh dòng xuống và phần điều chế khí tổng hợp.

Tỷ số hơi nước/cacbon thấp trong phần trùng chỉnh và phần dịch chuyển cho phép năng suất khí tổng hợp cao hơn so với tỷ số hơi nước/cacbon cao. Nitơ được bổ sung qua phần rửa nitơ cho phép năng suất khí tổng hợp cao hơn so với bổ sung nitơ trong phần trùng chỉnh. Không có phần metan hóa loại bỏ tiêu thụ hydro liên quan đến phần này dẫn đến mất sản phẩm amoniac, làm giảm hàm lượng metan trơ thu được trong khí tổng hợp được loại bỏ trong phần rửa nitơ và sử dụng khí không chứa chất trơ trong phần tổng hợp amoniac cho phép năng suất cao hơn trong phần tổng hợp amoniac.

Dòng khối lượng giảm qua các phần này có nghĩa là cỡ thiết bị và ống nhỏ hơn. Dòng khối lượng giảm cũng dẫn đến tạo nhiệt lượng nhiệt độ thấp giảm, điều này thường không được sử dụng. Nghĩa là sáng chế khả thi đối với cả hai CAPEX và OPEX.

Sáng chế với công nghệ sản xuất ure mà có thể được áp dụng cùng với các chất xúc tác có tình trạng kỹ thuật mới đảm bảo sản xuất amoniac và ure hiệu quả chi phí cao, thân thiện với môi trường và tin cậy cao.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig. 1 thể hiện lưu đồ về phương án theo sáng chế. Các số trong hình vẽ tương ứng với các vị trí trong bảng liên quan đến hai ví dụ.

Fig. 2 thể hiện chi tiết phương án tinh chế nguyên liệu và các bước SynCOR của Fig. 1. Nguyên liệu 1, ví dụ, khí thiên nhiên và hydro, được gia nhiệt trong bộ phận gia nhiệt đốt cháy 2 trong đó sau khi được xử lý 3 bằng hydro hóa và/hoặc loại bỏ lưu huỳnh. Dòng được hydro hóa/khử lưu huỳnh có thể lại được gia nhiệt và được xử lý tiếp bằng trùng chỉnh sơ bộ. Tiếp theo, dòng thu được bằng trùng chỉnh sơ bộ được trùng chỉnh trong bước SynCOR bao gồm bước trùng chỉnh tự cung nhiệt (ATR) 5. Bước SynCOR có thể được bố trí với oxy từ bộ phận tách không khí (ASU) 6. Nitơ có thể được dẫn từ ASU bởi 7. Hơi nước có thể được bổ sung qua 8 và nhiên liệu có thể được cấp cho bộ phận gia nhiệt bởi 9.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các nhà máy amoniac/ure đã biết dựa vào trùng chỉnh hơi nước tối đa với hơi nước/cacbon cao >2,6. Trong các bố trí đã biết như vậy, không thể kiểm soát và điều chỉnh tỷ số CO_2/NH_3 được xác định bằng thành phần khí tiếp liệu mà thường dẫn đến dư CO_2 được thông khí hoặc cần sử dụng một số khí tổng hợp làm nhiên liệu thay thế trong sản xuất amoniac.

Bằng cách điều chỉnh tổng tỷ số hơi nước/cacbon từ mức thấp hơn hơi nước/cacbon 2,6 có thể thu được hệ số tỷ lượng giữa CO_2 và NH_3 để sản xuất ure và do đó tránh được sự dư CO_2 hoặc dư NH_3. Việc cần sản xuất khí tổng hợp nhiều hơn cần cho sản xuất amoniac hoặc thông khí CO_2 do đó có thể tránh được bằng phương pháp theo sáng chế.

CO_2 dư và NH_3 dư là CO_2 và NH_3 không được sử dụng trong quy trình tổng hợp ure.

Tuy nhiên, tỷ số hơi nước/cacbon nhỏ hơn 2,6 có thể cũng có nhược điểm. Sáng chế giải quyết một số nhược điểm này. Biết rõ rằng phản ứng dịch chuyển không thể thực hiện được mà không có sự tạo thành các sản phẩm phụ, các sản phẩm phụ chủ yếu là metanol và mức ít hơn là metyl format và các rượu cao. Trong quy trình amonic đã biết, các sản phẩm phụ này sẽ được ngưng tụ một phần khi nước được ngưng tụ ra khỏi khí tổng hợp trước bước loại bỏ CO_2. Phần metanol không được ngưng tụ sẽ được hấp thụ cùng với CO_2 trong bộ phận hấp thụ CO_2 và kết thúc trong sản phẩm CO_2. Hàm lượng metanol thông thường trong sản phẩm CO_2 là 500 đến 1000 ppm. Các sản phẩm phụ bao gồm metanol đi vào bước loại bỏ CO_2 của quy trình đã biết do đó làm nhiễm bẩn sản phẩm CO_2 mà có thể gây ra vấn đề nếu CO_2 được sử dụng trong bộ phận xử lý dòng xuống, như quy

trình ure, hoặc nếu CO_2 được giải phóng vào khí quyển dưới dạng các sản phẩm phụ như VOC. Vấn đề khác của các kỹ thuật đã biết là ở chỗ metyl format là có hại đối với các thành phần quan trọng trong các chất lỏng hấp thụ CO_2 được sử dụng trong nhiều bước loại bỏ CO_2, dẫn đến năng suất thấp và chi phí thay thế cao.

Hơn thế nữa, sự tạo thành các sản phẩm phụ phản ánh sự giảm hiệu quả chung của quy trình. Đối với dòng khí tiếp liệu cố định, sản phẩm sẽ được tạo ra ít hơn khi gia tăng tạo sản phẩm phụ. Điều quan trọng có thể chỉ là làm giảm sự tạo thành sản phẩm phụ vì lý do này.

Lượng sản phẩm phụ tạo thành trong bước phản ứng dịch chuyển gia tăng khi tỷ số hơi nước/cacbon giảm. Bằng cách bổ sung toàn bộ hoặc một phần dòng hơi nước từ cột cất sản phẩm ngưng vào khí tổng hợp dòng xuống bước trùng chỉnh, ví dụ, trước bước dịch chuyển cuối của một hoặc nhiều bước dịch chuyển sáng chế sử dụng một số sản phẩm phụ được tạo thành do các phản ứng cân bằng, ví dụ sản phẩm phụ chủ yếu metanol, và các sản phẩm phụ khác được chuyển hóa một phần thành hydrocacbon, CO, CO_2, H_2 và H_2O khi qua bước phản ứng dịch chuyển. Do đó, sáng chế đề xuất quy trình trong đó các sản phẩm phụ tạo thành trong phần dịch chuyển có thể được tái sinh cho đầu vào, hoặc giữa hai bước dịch chuyển của phần dịch chuyển. Đối với các phản ứng cân bằng khái niệm này sẽ hầu như làm dừng hoàn toàn sự tạo thành thêm sản phẩm phụ cụ thể đó. Các phản ứng sản phẩm phụ không cân bằng còn lại sẽ được chuyển hóa một phần thành hydrocacbon, CO, CO_2, H_2 và H_2O, các thành phần mà sẽ kết thúc dưới dạng sản phẩm, khí tổng hợp tái sinh, khí thải mà có thể được sử dụng làm nguồn nhiệt cho quy trình và nước.

Quy trình theo sáng chế có thể còn bao gồm:

- Một hoặc nhiều bước dịch chuyển bao gồm một hoặc nhiều bước dịch chuyển nhiệt độ cao (HT), sử dụng chất xúc tác trên cơ sở kẽm-nhôm oxit đã được hoạt hóa, có khả năng làm lạnh và/hoặc bổ sung hơi nước ở giữa.

Trong nhiều quy trình amoniac hiện nay, hơi nước là được bổ sung ở các bước khác nhau nhất là trong bước trùng chỉnh và bước dịch chuyển. Điều này có thể nhầm lẫn bởi tỷ số hơi nước so với cacbon ở vị trí nhất định trong quy trình. Trong công nghiệp và theo sáng chế tỷ số hơi nước/cacbon thường được coi là tổng lượng mol nước được bổ sung trước hoặc trực tiếp vào bước xử lý chia cho mol hydrocacbon trong dòng nguyên liệu cấp

(dòng tiếp liệu). Cũng cần hiểu rằng các dòng tái sinh bên trong trong ngữ cảnh này cũng bao gồm các dòng tiếp liệu. Ví dụ, phần nước nước (hơi nước hoặc chất lỏng) có thể được bổ sung trước bước trùng chỉnh sơ bộ, trước bước trùng chỉnh và trước bước dịch chuyển. Do đó, hơi nước/cacbon (theo định nghĩa) ví dụ gia tăng trong mỗi bước, ví dụ từ 0,52 đến 0,6 và còn lên đến 1,0. Tuy nhiên, lưu ý quan trọng là thành phần khí tổng hợp sau bước xử lý thứ nhất không thể được sử dụng để xác định tỷ số hơi nước/cacbon (theo định nghĩa) dưới dạng một phần của hydrocacbon có thể đã được chuyển hóa và/hoặc oxy có thể đã được bổ sung. Khi thuật ngữ hơi nước/cacbon được sử dụng trong bản mô tả này nghĩa này thường là định nghĩa công nghiệp được mô tả trên đây.

Dịch chuyển nhiệt độ cao được xác định là bước xử lý trong đó khí tổng hợp chứa CO, CO_2, H_2 và H_2O trải qua phản ứng dịch chuyển trong giới hạn nhiệt độ từ 300 °C đến 600 °C. Một hoặc nhiều bước dịch chuyển có thể bao gồm một hoặc nhiều bước dịch chuyển nhiệt độ cao (HT), sử dụng chất xúc tác trên cơ sở kẽm-nhôm oxit đã được hoạt hóa, có khả năng làm lạnh và/hoặc bổ sung hơi nước ở giữa.

Dịch chuyển nhiệt độ trung bình (MT) được xác định là bước xử lý trong đó khí tổng hợp chứa CO, CO_2, H_2 và H_2O trải qua phản ứng dịch chuyển trong giới hạn nhiệt độ từ 190 – 360°C. Một hoặc nhiều bước dịch chuyển có thể bao gồm một hoặc nhiều bước dịch chuyển nhiệt độ trung bình (MT), sử dụng chất xúc tác trên cơ sở đồng-kẽm-nhôm oxit hoặc chất xúc tác trên cơ sở đồng-kẽm-nhôm oxit đã được hoạt hóa, có khả năng làm lạnh và/hoặc bổ sung hơi nước ở giữa.

Dịch chuyển nhiệt độ thấp được xác định là bước xử lý trong đó khí tổng hợp chứa CO, CO_2, H_2 và H_2O trải qua phản ứng dịch chuyển trong giới hạn nhiệt độ từ T_{dew}+15 – 290°C, như, 180 – 280°C. Ví dụ, nhiệt độ đầu vào dịch chuyển nhiệt độ thấp là từ T_{dew}+15 – 250°C, như 190 – 210°C. Một hoặc nhiều bước dịch chuyển có thể bao gồm một hoặc nhiều bước dịch chuyển nhiệt độ thấp (LT), sử dụng chất xúc tác trên cơ sở đồng-kẽm-nhôm oxit hoặc chất xúc tác trên cơ sở đồng-kẽm-nhôm oxit đã được hoạt hóa, có khả năng làm lạnh và/hoặc bổ sung hơi nước ở giữa.

Tùy theo lượng dư CO_2 và/hoặc NH_3 dự tính, một hoặc nhiều bước dịch chuyển có thể được chọn là HT, MT, LT theo sáng chế.

Phần trùng chỉnh có thể bao gồm một hoặc nhiều bước trùng chỉnh như bộ phận trùng chỉnh sơ bộ và bước ATR.

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

Trong nhà máy amoniac thông thường chuẩn sử dụng chất xúc tác dịch chuyển HT trên cơ sở sắt cần đến tỷ số hơi nước/cacbon khoảng 3,0 để tránh sự tạo thành sắt cacbua.

(1) $5Fe_3O_4 + 32CO \leftrightarrow 3Fe_5C_2 + 26\ CO_2$

Sự tạo thành sắt cacbua sẽ làm suy yếu viên xúc tác và có thể dẫn đến phân hủy chất xúc tác và gia tăng chênh áp.

Sắt cacbua sẽ xúc tác cho phản ứng tạo sản phẩm phụ Fischer-Tropsch

(2) $nCO + (n+m/2)H_2 \leftrightarrow C_nH_m + nH_2O$

Các phản ứng Fischer-Tropsch tiêu thụ hydro, do đó hiệu quả của phần dịch chuyển bị giảm.

Tuy nhiên, theo một số phương án của sáng chế chất xúc tác không phải Fe có thể được sử dụng, như chất xúc tác trên cơ sở kẽm-nhôm oxit đã được hoạt hóa. Ví dụ, chất xúc tác dịch chuyển HT Topsøe SK-501 Flex™ cho phép thực hiện phần trùng chỉnh và phần dịch chuyển HT ở tỷ số hơi nước/cacbon giảm xuống 0,3.

Do đó, quy trình theo sáng chế hoạt động ở tỷ số hơi nước/cacbon giảm xuống 0,3 trái ngược với các nhà máy amoniac thông thường hiện nay dựa trên phần trùng chỉnh và/hoặc phần dịch chuyển HT hoạt động ở tỷ số hơi nước/cacbon 2,6 hoặc cao hơn. Theo các phương án có lợi về quy trình này, chất xúc tác trên cơ sở kẽm-nhôm oxit bao gồm hỗn hợp gồm kẽm nhôm spinen và kẽm oxit kết hợp với kim loại kiềm được chọn từ nhóm gồm Na, K, Rb, Cs và hỗn hợp của chúng, và tùy ý kết hợp với Cu. Chất xúc tác có thể có tỷ số mol 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% trọng lượng và hàm lượng đồng nằm trong khoảng từ 0-10% trên cơ sở trọng lượng của chất xúc tác oxy hóa.

Chất xúc tác dịch chuyển HT được sử dụng theo quy trình theo sáng chế không bị giới hạn bởi các yêu cầu nghiêm ngặt về tỷ số hơi nước/cacbon, khiến có thể làm giảm tỷ số hơi nước/cacbon trong phần dịch chuyển cũng như phần trùng chỉnh.

Quy trình theo sáng chế có thể còn bao gồm một hoặc nhiều bước sau:

- Một hoặc nhiều bước dịch chuyển theo loạt là dạng kết hợp bất kỳ của dịch chuyển HT, dịch chuyển nhiệt độ trung bình (MT) và nhiệt độ thấp (LT).

- Tùy ý loại bỏ metanol ra khỏi khí đầu ra dịch chuyển trong phần nước rửa.
- Loại bỏ CO_2 từ khí đầu ra dịch chuyển/khí đầu ra nước rửa giảm xuống mức thấp hơn 500 ppm tốt hơn là giảm xuống thấp hơn 20 ppm.
- Loại bỏ lượng dư CO_2 và H_2O từ khí rời khỏi phần loại bỏ CO_2 trong phần máy sấy rây phân tử.
- Loại bỏ CH_4, CO và chất trơ như Ar và He từ khí rời khỏi phần máy sấy rây phân tử trong phần rửa nitơ và điều chỉnh tỷ số N_2/H_2 đến xấp xỉ 3 khi cần cho tổng hợp amoniac.
- Chuyển hóa khí đầu ra đã điều chỉnh từ phần rửa nitơ thành amoniac trong phần tổng hợp amoniac không chứa chất trơ.

Theo các phương án ưu tiên, bước trùng chỉnh bao gồm ít nhất bộ phận trùng chỉnh tự cung nhiệt (ATR).

Khi yêu cầu về tỷ số hơi nước/cacbon trong các bước dịch chuyển, ví dụ, bước dịch chuyển HT bằng quy trình theo sáng chế, giảm đáng kể so với các kỹ thuật đã biết, sáng chế có thể làm giảm tỷ số hơi nước/cacbon qua đầu vào đến, ví dụ, 0,6 hoặc càng thấp càng tốt tùy theo các dung dịch dịch chuyển có thể có. Ưu điểm của tỷ số hơi nước/cacbon thấp đối với ATR và trong quy trình chung là ở chỗ thiết bị đầu vào cần đến là nhỏ hơn do tổng lưu lượng qua nhà máy thấp hơn.

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

Vùng đốt cháy:

(3) $2H_2 + O_2 \leftrightarrow 2H_2O$ + nhiệt

(4) $CH_4 + 3/2\ O_2 \leftrightarrow CO + 2H_2O$ + nhiệt

Vùng nhiệt và vùng xúc tác:

(5) $CH_4 + H_2O$ + nhiệt $\leftrightarrow CO + 3H_2$

(6) $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ + nhiệt

Việc đốt cháy metan thành cacbon monoxit và nước (4) là quy trình tỏa nhiệt cao. Metan dư có thể có mặt ở vùng đốt cháy thoát ra sau khi toàn bộ oxy đã được chuyển hóa.

Vùng nhiệt là một phần của buồng đốt nơi quá trình chuyển hóa hydrocacbon tiếp tục xảy ra nhờ các phản ứng pha khí cùng loại, hầu hết là (5) và (6). Trùng chỉnh hơi nước thu nhiệt đối với metan (5) tiêu thụ phần lớn nhiệt được phát triển trong vùng đốt cháy.

Sau buồng đốt có thể có tầng xúc tác cố định, vùng xúc tác, trong đó chuyển hóa hydrocacbon cuối xảy ra nhờ các phản ứng xúc tác khác loại. Khi ra khỏi vùng xúc tác, khí tổng hợp tốt hơn là gần cân bằng theo phản ứng (5) và (6).

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

Theo các phương án có lợi, vận tốc không gian trong ATR là thấp, như nhỏ hơn 20.000 Nm^3 $C/m^3/h$, tốt hơn là nhỏ hơn 12.000 Nm^3 $C/m^3/h$ và tốt nhất là nhỏ hơn 7000 Nm^3 $C/m^3/h$. Vận tốc không gian có thể được xác định là dòng cacbon theo thể tích trên thể tích chất xúc tác và do đó độc lập với sự chuyển hóa trong vùng xúc tác.

Theo các phương án ưu tiên, nhiệt độ trong bước dịch chuyển HT nằm trong khoảng từ 300 – 600°C, như 320-470°C. Nghĩa là, theo quy trình theo sáng chế, có thể thực hiện phản ứng dịch chuyển nhiệt độ cao trên vật liệu cấp có tỷ số hơi nước/cacbon thấp hơn nhiều so với có thể có bởi các quy trình đã biết. Ví dụ, nhiệt độ đầu vào dịch chuyển nhiệt độ cao có thể là 300 – 400°C, như 320 - 380°C.

Tốt hơn nếu bộ phận trùng chỉnh sơ bộ được bố trí dưới dạng một phần của phần trùng chỉnh tiền lưu ví dụ ATR. Trong bộ phận trùng chỉnh sơ bộ, toàn bộ hydrocacbon cao có thể được chuyển hóa thành cacbon oxit và metan, nhưng cũng đối với hydrocacbon thấp bộ phận trùng chỉnh sơ bộ là có lợi. Bộ phận trùng chỉnh sơ bộ có thể có một số ưu điểm bao gồm làm giảm lượng tiêu thụ O_2 yêu cầu trong ATR và cho phép nhiệt độ đầu vào cao hơn đối với ATR do nguy cơ crackinh bằng cách gia nhiệt sơ bộ được giảm thiểu. Nhờ đó các điều kiện đốt cháy đạt được. Hơn thế nữa, bộ phận trùng chỉnh sơ bộ có thể chống lưu huỳnh hiệu quả dẫn đến khí tiếp liệu không chứa lưu huỳnh thực tế đi vào ATR và hệ thống dòng xuống. Bước trùng chỉnh sơ bộ có thể được thực hiện ở nhiệt độ giữa 300 – 650°C, tốt hơn là 390-480°C.

Theo các phương án khác nhau bộ phận gia nhiệt đốt cháy được sử dụng để gia nhiệt sơ bộ khí tiếp liệu tự nhiên, bộ phận trùng chỉnh sơ bộ và nguyên liệu cấp ATR và để quá nhiệt hơi nước. Nhiệt cần thiết có thể được tạo ra bằng cách đốt cháy hỗn hợp gồm

khí thiên nhiên, khí thải (từ phần rửa N_2), khí thải (từ bộ phận tách khí thông khí trơ) và hơi thăng hoa (từ phần loại bỏ CO_2).

Tỷ số hơi nước/cacbon thấp có thể dẫn đến thấp hơn chuyển hóa dịch chuyển tối ưu mà có nghĩa là theo một số phương án có thể có lợi để tạo ra một hoặc nhiều bước dịch chuyển bổ sung. Một hoặc nhiều bước dịch chuyển bổ sung có thể bao gồm dịch chuyển HT, dịch chuyển MT và/hoặc dịch chuyển LT khác. Nói chung, CO được chuyển hóa càng nhiều trong các bước dịch chuyển H_2 thu được càng nhiều và yêu cầu đầu vào càng nhỏ.

Cũng thấy từ phản ứng dịch chuyển tỏa nhiệt cho dưới đây

(7) $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ + nhiệt

Hơi nước có thể tùy ý được bổ sung vào bất kỳ trong số các bước dịch chuyển như trước khi một hoặc nhiều bước dịch chuyển HT, dịch chuyển MT hoặc dịch chuyển LT để tối đa hóa hiệu năng của bước dịch chuyển MT và/hoặc LT nói trên.

Tốt hơn nếu các bước dịch chuyển MT và LT có thể được thực hiện trên các chất xúc tác đồng/kẽm/nhôm đã được hoạt hóa. Ví dụ, loại chất xúc tác dịch chuyển nhiệt độ thấp có thể là LK-821-2, chất này được đặc trưng bởi hoạt tính cao, độ bền cao, và tính dung nạp cao đối với sự độc hại của lưu huỳnh. Lớp trên của chất xúc tác đặc biệt có thể được cài đặt để bắt clo có thể có trong khí và ngăn nhỏ giọt chất lỏng tiếp xúc với chất xúc tác dịch chuyển.

Bước dịch chuyển MT có thể được thực hiện ở nhiệt độ 190 – 360°C.

Bước dịch chuyển LT có thể được thực hiện ở nhiệt độ ở T_{dew}+15 – 290°C, như, 200 – 280°C. Ví dụ, nhiệt độ đầu vào dịch chuyển nhiệt độ thấp là từ T_{dew}+15 – 250°C, như 190 – 210°C.

Giảm tỷ số hơi nước/cacbon dẫn đến làm giảm điểm sương của khí xử lý, nghĩa là nhiệt độ đầu vào đến bước dịch chuyển MT và/hoặc LT có thể giảm. Nhiệt độ đầu vào thấp hơn có thể có nghĩa bình phản ứng dịch chuyển đầu ra có biến động CO thấp hơn.

Biết rõ rằng chất xúc tác dịch chuyển HT/MT/LT dễ tạo metanol dưới dạng sản phẩm phụ. Sự tạo sản phẩm phụ như vậy có thể giảm bằng cách gia tăng hơi nước/cacbon. Rửa CO_2 sau các dịch chuyển HT/MT/LT cần nhiệt để tái sinh dung dịch hấp thụ CO_2. Nhiệt này thường được cấp dưới dạng nhiệt nhạy từ khí xử lý nhưng nhiệt này thường không đủ. Thông thường, nồi chưng đốt cấp hơi nước bổ sung sẽ cấp nhiệt còn thiếu bất kỳ. Tùy ý bổ sung hơi nước đến khí xử lý có thể thay thế hoặc làm giảm kích thước của nồi chưng đốt cấp hơi nước bổ sung và đồng thời đảm bảo giảm sự tạo sản phẩm phụ trong phần dịch chuyển HT/MT/LT.

Sự tạo metanol trong bước dịch chuyển HT/MT/LT là phản ứng cân bằng. Nghĩa là bước dịch chuyển đầu vào metanol sẽ làm giảm sự tạo thành metanol trong bước nói trên và còn có nghĩa là bước dịch chuyển cuối thông thường sẽ xác định hàm lượng metanol trong khí tổng hợp rời khỏi phần dịch chuyển.

Phần metanol tạo ra bởi chất xúc tác dịch chuyển HT/MT/LT được hòa tan trong sản phẩm ngưng khi khí xử lý được làm lạnh trước bước loại bỏ CO_2. Metanol khác tùy ý được loại bỏ ra khỏi khí tổng hợp trong phần nước rửa để chuyển đến phần làm lạnh dòng xuống chỉ ngay trước bước loại bỏ CO_2. Nếu hàm lượng metanol trong sản phẩm CO_2 vẫn quá cao thì chất này có thể được rửa bỏ với nước.

Sản phẩm ngưng và tùy ý nước rửa có thể chuyển đến cột cất sản phẩm ngưng, trong đó sản phẩm phụ dịch chuyển đã hòa tan và khí đã hòa tan còn lại được cất có sử dụng hơi nước. Lên đến lớn hơn 99% sản phẩm dịch chuyển sẽ được loại bỏ ra khỏi sản phẩm ngưng và rời khỏi cột cất sản phẩm ngưng cùng với hơi nước. Nếu ít nhất một phần của cái gọi là cột cất hơi nước (dòng hơi nước), lúc này chứa phần chủ yếu của sản phẩm phụ dịch chuyển được bổ sung đến khí tổng hợp trong phần dịch chuyển trước bước dịch chuyển cuối, sẽ có hiệu quả nếu sự tạo sản phẩm phụ đặc biệt đối với các phản ứng cân bằng là được làm giảm lên đến 99%, thông thường là 80%. Để tránh tích tụ các rượu cao trong vòng tuần hoàn sản phẩm phụ quanh phần dịch chuyển, có thể cần đến phần được xả của cột cất hơi nước. Phần được xả này có thể được sử dụng làm hơi nước xử lý cho phần trùng chỉnh. Các thành phần cacbon trong dòng do đó được tái sinh và được sử dụng làm nguyên liệu cấp.

Theo các phương án ưu tiên cột cất hơi nước được bổ sung vào khí tổng hợp dòng xuống phần trùng chỉnh ở đầu vào của phần dịch chuyển chứa hai bước dịch chuyển nhiệt độ cao (hoặc ví dụ, các bước HTS + MTS tùy theo lượng dư CO_2 và/hoặc NH_3) mong muốn theo loạt có làm lạnh ở giữa.

Theo nhiều phương án có lợi bước loại bỏ CO_2 có thể được thực hiện sau/dòng xuống một hoặc nhiều bước dịch chuyển. Trong thiết kế chuẩn, hàm lượng CO_2 là 500 vppm trong khí đã xử lý.

Theo các phương án ưu tiên bước loại CO_2 có thể được sử dụng để đưa hàm lượng CO_2 giảm xuống nhỏ hơn 400 vppm CO_2, như nhỏ hơn 100 vppm hoặc theo một phương án ưu tiên giảm xuống 20 vppm hoặc thấp hơn.

Quy trình có thể còn bao gồm bước rửa, tốt hơn là rửa N_2. Rửa N_2 có thể có một số mục đích như khí tổng hợp tinh chế cũng như bổ sung nitơ yêu cầu theo hệ số tỷ lượng cho dòng xuống tổng hợp amoniac.

Nitơ đối với bộ phận rửa N_2 (NWU) có thể được cấp bởi bộ phận tách không khí (ASU) tách không khí thành các thành phần cơ bản của nó là nitơ và oxy. Oxy được sử dụng trong ATR và nitơ trong NWU.

Sau phần dịch chuyển và bộ phận loại bỏ CO_2, khí có thể chứa lượng dư CO và CO_2 cùng với lượng nhỏ CH_4, Ar, He và H_2O.

CO_2 và H_2O tốt hơn là được loại bỏ trước khi rửa N_2 do chúng có thể làm lạnh ở nhiệt độ thấp của phần rửa N_2. Điều này có thể ví dụ được thực hiện bằng cách hấp thụ trong máy sấy rây phân tử gồm ít nhất hai bình mà một bình hoạt động trong khi bình kia được tái sinh. Nitơ có thể được sử dụng làm khí khô để tái sinh.

Trong NWU, khí tổng hợp được rửa bằng nitơ lỏng trong cột trong đó CH_4, Ar, He và CO được loại bỏ. Khí tổng hợp đã tinh chế tốt hơn là chỉ chứa mức ppm của Ar và CH_4.

Tạp chất chứa khí thải cùng với nitơ hao hụt nhất định có thể được sử dụng có lợi làm nhiên liệu trong bộ phận gia nhiệt đốt cháy.

Sau khi NWU, nitơ khí có thể được bổ sung đến dòng xử lý để điều chỉnh hàm lượng N_2 đến tỷ số H_2/N_2 ưu tiên 3 trong dòng bổ sung đến vòng tổng hợp amoniac.

Do khí tổng hợp đã tinh chế lúc này chỉ chứa H_2 và N_2 theo tỷ lượng chính xác để tổng hợp amoniac cộng với các mức ppm của Ar và CH_4, phần tổng hợp amoniac có thể được coi là không chứa chất trơ.

Vòng tổng hợp amoniac được xác định là không chứa chất trơ khi nó không cần xả khí ra khỏi vòng này do sự tích tụ chất trơ là không đáng kể mà không có bước xả như vậy.

Do đó, sáng chế cho phép kiểm soát chi tiết quy trình và nhà máy ure trong đó lượng dư CO_2 và/hoặc NH_3 được điều chỉnh bằng cách điều chỉnh hơi nước/cacbon trong bước trùng chỉnh và/hoặc bổ sung nước liên quan đến một hoặc nhiều bước dịch chuyển và/hoặc bằng cách điều chỉnh nhiệt độ đầu vào của các bước dịch chuyển. Để chọn nhiệt độ đầu vào của các bước dịch chuyển, có thể chọn giữa HTS, MTS và LTS để điều chỉnh mức sản xuất CO_2. Tuy nhiên, cũng có thể thay đổi nhiệt độ đầu vào nằm trong các giới hạn nhiệt độ dùng cho các bước dịch chuyển nhất định. Tức là, nếu quy trình và nhà máy được chọn có bước HTS tiếp theo là trong bước MTS, lượng dư CO_2 và/hoặc NH_3 có thể được điều chỉnh bằng cách thay đổi nhiệt độ đầu vào trong một hoặc cả hai bước dịch chuyển trong khi tiếp tục điều chỉnh hơi nước bổ sung vào một hoặc cả hai bước dịch chuyển nếu cần để đạt được lượng CO_2, ure và NH_3 đầu ra cần thiết.

Hơn thế nữa, sáng chế đề cập đến nhà máy được bố trí để thực hiện quy trình được mô tả trong bản mô tả này. Nhà máy có thể bao gồm các bộ phận: tinh chế nguyên liệu cấp, trùng chỉnh, dịch chuyển, loại bỏ CO_2, rửa khí tổng hợp, tổng hợp NH_3, tổng hợp cũng như các bộ phận kiểm soát hơi nước/cacbon và/hoặc việc bổ sung hơi nước và/hoặc kiểm soát nhiệt độ của một hoặc nhiều bước dịch chuyển.

Sáng chế được giải thích rõ hơn bằng các ví dụ 1 và 2 cùng với các hình vẽ kèm theo. Các ví dụ và hình vẽ được cung cấp để lấy ví dụ minh họa sáng chế và không được coi là làm giới hạn sáng chế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1: Sản xuất ure đầy đủ

Các vị trí dưới đây chỉ đầu vào của các bộ phận. Pos. = Vị trí

Vị trí	Pos. 1	Pos. 2	Pos. 3	Pos. 4	Pos. 5	Pos. 6	Pos. 7	Pos. 8	Pos. 9
Nhiệt độ, °C	380	465	360	330	73	20	46	45	381
Áp suất, kg/cm^2 g	47,9	42,4	37,1	37,1	34,3	33,6	185	51,5	45,9
Dòng, Nm^3/h	137.123	211.944	465.894	608.589	471.813	356.204	440.547	139.546	89.309

Vị trí	Pos. 10	Pos. 11	Pos. 12	Pos. 13	Pos. 14	Pos. 15	Pos. 16
Nhiệt độ, °C	256	380/172	50	-32	50	20	
Áp suất, kg/cm^2 g	43,8	45,9/4,6	0,5	8,2	0,5	32,2	
Dòng, Nm^3/h	97.924	9.731/ 26.591	0	0	119.576	219.658	109.675

Bảng 1: Các dòng và điều kiện hoạt động đối với Fig. 1

Hợp chất % mol	Pos. 1	Pos. 2	Pos. 3	Pos. 4	Pos. 5	Pos. 6	Pos. 7	Pos. 8	Pos. 9
Ar			0,07	0,05	0,07	0,09			
C_2H_6	0,06	0,04							
CH_4	90,83	58,76	1,25	0,96	1,24	1,63			
CO			21,41	16,39	1,35	1,75			
CO_2			4,10	3,18	23,78	20 ppm		0,30	
H_2	3,25	2,11	52,43	40,15	71,52	94,20	75,00	0,03	
N_2	5,86	3,79	1,73	1,32	1,70	2,26	25,00		
CH_3OH				0,12	0,02			0,53	
NH_3									
H_2O		35,30	19,00	37,83	0,32	0,07		99,14	100,00

Bảng 2: Các thành phần, vị trí dòng tham chiếu đến Fig. 1

Hợp chất % mol	Pos. 9	Pos. 10	Pos. 11	Pos. 12	Pos. 13	Pos. 14	Pos. 15	Pos. 16
Ar								
C_2H_6								
CH_4				0,01		0,01		
CO				0,01		0,01		
CO_2		0,21		91,72		91,72		
H_2		0,05		0,18		0,18	0,08	
N_2							0,06	
CH_3OH		0,76		0,06		0,06		
NH_3					99,81		99,86	
H_2O	100,00	98,98	100,00	8,02	0,19	8,02		
CH_4N_2O								100,00

Bảng 2: Các thành phần, vị trí dòng tham chiếu đến 1

Ví dụ 2: Sản xuất ure rút gọn

Các vị trí dưới đây chỉ đầu vào của các bộ phận.

Vị trí	Pos. 1	Pos. 2	Pos. 3	Pos. 4	Pos. 5	Pos. 6	Pos. 7	Pos. 8	Pos. 9
Nhiệt độ, °C	380	465	340	325	68	20	46	45	381
Áp suất, kg/cm^2 g	47,9	42,4	37,1	37,1	34,3	33,6	185	51,5	45,9
Dòng, Nm^3/h	147.025	227.249	498.691	545.746	481.494	382.357	440.547	67.158	42.981

Vị trí	Pos. 10	Pos. 11	Pos. 12	Pos. 13	Pos. 14	Pos. 15	Pos. 16
Nhiệt độ, °C	256	380	50	-32	50	20	
Áp suất, kg/cm^2 g	43,8	45,9	0,5	8,2	0,5	32,2	
Dòng, Nm^3/h	47.055	82.715	0	31.119	102.655	188.554	94.145

Bảng 3: Các dòng và điều kiện hoạt động đối với Fig. 1

Hợp chất % mol	Pos. 1	Pos. 2	Pos. 3	Pos. 4	Pos. 5	Pos. 6	Pos. 7	Pos. 8	Pos. 9
Ar			0,07	0,07	0,07	0,09			
C_2H_6	0,06	0,04							
CH_4	90,83	58,76	1,27	1,16	1,31	1,64			
CO			21,46	19,61	6,46	8,10			
CO_2			4,08	3,75	19,97	20 ppm		0,22	
H_2	3,25	2,11	52,49	47,97	70,10	87,84	75,00	0,03	
N_2	5,86	3,79	1,73	1,57	1,80	2,26	25,00		
CH_3OH				0,06	0,01			0,48	
NH_3									
H_2O		35,30	18,90	25,81	0,28	0,07		99,27	100,00

Bảng 4: Các thành phần, vị trí dòng tham chiếu đến 1

Hợp chất % mol	Pos. 9	Pos. 10	Pos. 11	Pos. 12	Pos. 13	Pos. 14	Pos. 15	Pos. 16
Ar								
C_2H_6								
CH_4				0,01		0,01		
CO				0,01		0,01		
CO_2		0,15		91,71		91,71		
H_2		0,05		0,20		0,20	0,08	
N_2							0,06	
CH_3OH		0,68		0,05		0,05		
NH_3					99,81		99,86	
H_2O	100,00	99,12	100,00	8,02	0,19	8,02		
CH_4N_2O								100,00

Bảng 4: Các thành phần, vị trí dòng tham chiếu đến hình vẽ

Đối với Ví dụ 2:

Bộ phận trùng chỉnh sơ bộ: $T_{vào}/T_{ra}$: 465/427°C (ΔT=-1°C)

Tỷ số hơi nước/cacbon, S/C = 0,6 đầu vào bộ phận trùng chỉnh sơ bộ.

ATR:

Khí xử lý đi vào ATR ở 650°C và nhiệt độ của oxy là khoảng 230°C.

Tỷ số hơi nước/cacbon, S/C= 0,7 như định nghĩa trong phần mô tả.

Khí xử lý rời khỏi phần trùng chỉnh ở khoảng 1050°C qua phần đầu ra có ống chịu nhiệt và ống dẫn đến nồi hơi nhiệt thải trong phần làm lạnh khí xử lý.

Phần dịch chuyển:

Các sản phẩm phụ của phản ứng dịch chuyển chứa hơi nước được bổ sung vào khí tổng hợp đầu vào dịch chuyển nhiệt độ cao làm thay đổi tỷ số hơi nước/cacbon đến 1,0 và hàm lượng metanol từ 0 đến 320 Nm^3/h, vị trí 4.

Phần dịch chuyển gồm hai bước dịch chuyển nhiệt độ cao.

HT(1): $T_{vào}/T_{ra}$: 325/449°C (ΔT=124°C)

HT(2): $T_{vào}/T_{ra}$: 340/368°C (ΔT=28°C)

Sau khi trùng chỉnh, khoảng 26,5% thể tích CO là có mặt trong khí (trên cơ sở khô). Trong bộ phận chuyển đổi dịch chuyển nhiệt độ cao thứ nhất, hàm lượng CO được làm giảm đến xấp xỉ 9,8% thể tích, và nhiệt độ gia tăng từ 325°C đến 449°C. Entanpy của dòng chảy từ bộ phận chuyển đổi CO nhiệt độ cao được thu hồi trong nồi hơi nhiệt thải và trong bộ phận gia nhiệt sơ bộ nước cấp cho nồi hơi.

Khí xử lý nhờ đó làm lạnh đến 340°C và đi đến bộ phận chuyển đổi dịch chuyển nhiệt độ cao thứ hai trong đó hàm lượng CO được làm giảm đến xấp xỉ 6,5% thể tích, trong khi nhiệt độ gia tăng đến 368°C.

Hàm lượng metanol ra khỏi phần dịch chuyển là 368 Nm^3/h.

Rửa khí tổng hợp

Sau phần dịch chuyển, khí tổng hợp được làm lạnh và được rửa bằng nước.

Hàm lượng metanol trong khí tổng hợp, vị trí 5 rời khỏi phần rửa khí tổng hợp là 47,7Nm^3/h sau khi tách sản phẩm ngưng và nước rửa.

Cột cất sản phẩm ngưng

Sản phẩm ngưng và nước rửa được cất với hơi nước làm giảm metanol trong sản phẩm ngưng và nước rửa từ 320,5 Nm^3/h, vị trí 8 đến 0,7 Nm^3/h trong sản phẩm ngưng đã cất rời khỏi cột cất sản phẩm ngưng.

Hơi nước cột cất, vị trí 10 rời khỏi cột cất sản phẩm ngưng chứa 320 Nm^3/h metanol, mà, trong ví dụ này, đều được bổ sung vào phần dịch chuyển một lần nữa như được mô tả trên đây.

Phần loại bỏ CO_2

Hàm lượng CO_2 trong dòng ra từ phần dịch chuyển được giảm xuống 20 ppm. Toàn bộ metanol trong khí tổng hợp đi vào phần loại bỏ CO_2 sẽ rời khỏi phần này với dòng sản phẩm CO_2, vị trí 14 và/hoặc 12.

Phần rửa N_2

Bước thứ nhất trong phần này là loại bỏ định lượng CO_2 và H_2O trong máy sấy rây phân tử. Bước tiếp theo là rửa chất lỏng N_2 loại bỏ các thành phần không phải H_2 và N_2 giảm xuống mức ppm. Bước thứ ba là điều chỉnh tỷ số H_2/N_2 đến xấp xỷ 3 sử dụng khí nitơ.

Máy nén khí tổng hợp:

Khí tổng hợp được nén từ 33,7 đến 185,8 kg/cm^{2}g trong máy nén khí tổng hợp hai vỏ loại ly tâm. Phần vỏ dài tạo bộ phận nén tuần hoàn trong vòng tổng hợp.

Vòng không chứa chất trơ: Vòng này có thể được xác định là trơ khi không cần hệ thống khí sục.

Lượng nhỏ khí trơ đi vào vòng với khí tổng hợp bổ sung sẽ tích tụ trong vòng cho đến khi lượng khí trơ hòa tan trong amoniac lỏng thoát ra khỏi bình đặt dưới bằng với lượng đi vào vòng. Khí thải từ bình đặt dưới là tái sinh trở lại vào máy nén khí tổng hợp.

Mức khí trơ được tái sinh là tùy theo mức khí trơ hòa tan trong amoniac lỏng rời khỏi bộ phận tách amoniac và bình đặt dưới.

Nếu cần, mức khí trơ trong vòng có thể được làm giảm bằng cách xả từng đợt dòng khí nhỏ.

Trong ví dụ này, mức khí trơ trong khí đã tinh chế rời khỏi phần rửa N_2 là 17 ppm Ar, trong khí bổ sung 53 ppm Ar (sau khi bổ sung dòng tái sinh khí thải từ bình đặt dưới) và 0,30% Ar đầu vào bộ phận chuyển đổi.

Ví dụ thể hiện quy trình được mô tả trong sáng chế làm giảm sự tạo sản phẩm phụ metanol đến 320/(320+48,4)*100=86,9%. Hơn thế nữa, quy trình theo sáng chế đảm bảo hàm lượng metanol trong dòng CO_2, vị trí 12 và/hoặc 14, là nhỏ hơn hàm lượng thu được trong các quy trình hoạt động điển hình đã biết hiện nay và cho phép giảm đến mức thấp hơn mức có thể này là cần có.

Trong ví dụ 1, 109.675 Nm^3/h CO_2 phản ứng với 219.350 Nm^3/h NH_3 tạo ra 109.675 Nm^3/h $CH_4N_2O_2$ tương ứng với quy trình sản xuất ure đầy đủ.

(1) $2NH_3 + CO_2 \leftrightarrow NH_2CONH_2 + H_2O$ + nhiệt

Trong ví dụ 2 với quy trình sản xuất ure rút gọn, 94.145 Nm^3/h CO_2 được tạo ra và phản ứng với 188.290 Nm^3/h NH_3 tạo ra 94.145 Nm^3/h $CH_4N_2O_2$. Trong trường hợp này, 31.060 Nm^3/h NH_3 dư được chuyển đến phần bảo quản.

Hai ví dụ này thể hiện tùy chọn điều chỉnh và do đó thiết kế sản xuất CO_2 theo yêu cầu bằng cách bổ sung hơi nước và điều chỉnh nhiệt độ đầu vào dịch chuyển. Nếu cần đến quy trình sản xuất ure rút gọn thì hơi nước ít hơn có thể được bổ sung và kết hợp dịch chuyển 2xHTS có thể được sử dụng. Nếu cần đến quy trình sản xuất ure đầy đủ thì hơi nước bổ sung sẽ được bổ sung và cấu hình dịch chuyển HTS+MTS có thể được sử dụng. Thậm chí lượng CO_2 vượt quá hệ số tỷ lượng có thể được tạo ra nếu cần bằng cách bổ sung hơi nước nhiều hơn và điều chỉnh nhiệt độ dịch chuyển đầu vào đến các giai đoạn dịch chuyển thích hợp.

Trong các nhà máy amoniac/ure thông thường, tỷ số CO_2/NH_3 là được xác định bằng thành phần khí tiếp liệu. Nghĩa là lượng dư CO_2 là thường được thông khí nếu yêu cầu quy trình sản xuất ure rút gọn. Nếu yêu cầu sản xuất ure đầy đủ trong nhà máy amoniac/ure, phần khí tổng hợp được sử dụng làm nhiên liệu thay vì sản xuất amoniac để điều chỉnh tỷ số CO_2/NH_3. Nghĩa là cần đầu vào lớn hơn.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất ure, quy trình này bao gồm các bước:

tùy ý tinh chế khí tiếp liệu hydrocacbon để loại bỏ các thành phần lưu huỳnh và/hoặc clorua nếu có mặt,

trùng chỉnh khí tiếp liệu hydrocacbon trong bước trùng chỉnh với tỷ số mol hơi nước/cacbon nằm trong khoảng từ 2 đến 0,2, nhờ đó thu được khí tổng hợp bao gồm CH_4, CO, CO_2, H_2 và H_2O,

tùy ý bổ sung H_2O vào khí tổng hợp từ bước trùng chỉnh để duy trì tổng tỷ số mol hơi nước/cacbon nhỏ hơn 2,6,

dịch chuyển khí tổng hợp trong phần dịch chuyển bao gồm một hoặc nhiều bước dịch chuyển theo loạt sử dụng chất xúc tác trên cơ sở kẽm-nhôm oxit, và cho phần dịch chuyển hoạt động ở tỷ số mol hơi nước/cacbon nhỏ hơn 2,6,

tùy ý làm lạnh và/hoặc bổ sung H_2O vào khí tổng hợp giữa các bước dịch chuyển,

tùy ý rửa khí tổng hợp rời khỏi phần dịch chuyển bằng nước,

loại bỏ CO_2 ra khỏi khí tổng hợp từ phần dịch chuyển trong bước loại bỏ CO_2 thu được khí tổng hợp với nhỏ hơn 20 ppm CO_2 và khí sản phẩm CO_2,

loại bỏ lượng dư H_2O và/hoặc CO_2 ra khỏi khí tổng hợp trong bước hấp thụ,

loại bỏ CH_4,CO, Ar và/hoặc He khỏi khí tổng hợp trong thiết bị rửa nitơ và bổ sung nitơ theo hệ số tỷ lượng vào khí tổng hợp tạo ra khí tổng hợp NH_3,

tổng hợp NH_3 từ khí tổng hợp NH_3 thu được sản phẩm NH_3,

bổ sung ít nhất một phần sản phẩm CO_2 và ít nhất một phần sản phẩm NH_3 vào bước tổng hợp ure tạo ra sản phẩm ure,

trong đó lượng dư CO_2 và/hoặc NH_3 được kiểm soát bằng cách điều chỉnh tỷ số mol hơi nước/cacbon trong bước trùng chỉnh và/hoặc điều chỉnh bổ sung H_2O tiền lưu và/hoặc ở giữa các bước dịch chuyển và/hoặc điều chỉnh nhiệt độ đầu vào đến ít nhất một trong số một hoặc nhiều bước dịch chuyển.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó sản phẩm ngưng, bắt nguồn từ bước làm lạnh khí tổng hợp giữa các bước dịch chuyển và bao gồm metanol được tạo ra bởi các bước dịch chuyển,

được chuyển đến cột cất sản phẩm ngưng, trong đó sản phẩm phụ dịch chuyển đã hòa tan và khí đã hòa tan, bao gồm metanol được tạo ra bởi các bước dịch chuyển, được cất ra khỏi sản phẩm ngưng sử dụng hơi nước, dẫn đến dòng hơi nước và trong đó ít nhất một phần dòng hơi nước này được sử dụng dưới dạng H_2O được bổ sung tiền lưu phần dịch chuyển và/hoặc giữa các bước dịch chuyển trong phần dịch chuyển.

3. Quy trình theo điểm 1, trong đó một hoặc nhiều bước dịch chuyển là một hoặc nhiều bước dịch chuyển nhiệt độ cao (HT), sử dụng chất xúc tác trên cơ sở kẽm-nhôm oxit đã được hoạt hóa.

4. Quy trình theo điểm 3, trong đó nhiệt độ trong (các) bước dịch chuyển nhiệt độ cao là 300 – 600 ^oC.

5. Quy trình theo điểm 3, trong đó chất xúc tác dịch chuyển HT trên cơ sở kẽm-nhôm oxit đã được hoạt hóa bao gồm Zn và Al theo tỷ số mol Zn/Al nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,0 và hàm lượng kim loại kiềm nằm trong khoảng từ 0,4 đến 8,0% trọng lượng và hàm lượng đồng nằm trong khoảng từ 0 đến 10% trọng lượng.

6. Quy trình theo điểm 1, trong đó tỷ số mol hơi nước/cacbon trong bước trùng chỉnh là 1,5 – 0,3.

7. Quy trình theo điểm 1, trong đó trùng chỉnh xảy ra trong bộ phận trùng chỉnh tự cung nhiệt (ATR).

8. Quy trình theo điểm 7, trong đó vận tốc không gian trong ATR là nhỏ hơn 20.000 Nm^3 $C/m^3/h$.

9. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này còn bao gồm bước trùng chỉnh sơ bộ.

10. Quy trình theo điểm 1, trong đó tỷ số mol hơi nước/cacbon trong bước trùng chỉnh được điều chỉnh.

11. Quy trình theo điểm 1, trong đó phần dịch chuyển bao gồm một hoặc nhiều bước dịch chuyển nhiệt độ cao, một hoặc nhiều bước dịch chuyển nhiệt độ trung bình và/hoặc một hoặc nhiều bước dịch chuyển nhiệt độ thấp, nhờ đó thu được hàm lượng CO_2 đã chọn trong dòng khí tổng hợp đi vào bước loại bỏ CO_2.

12. Quy trình theo điểm 1, trong đó hơi nước được bổ sung vào khí tổng hợp trước một hoặc nhiều bước dịch chuyển trong phần dịch chuyển, nhờ đó thu được hàm lượng CO_2 đã chọn trong dòng khí tổng hợp đi vào bước loại bỏ CO_2.

13. Quy trình theo điểm 1, trong đó nhiệt độ đầu vào đến một hoặc nhiều trong số một hoặc nhiều bước dịch chuyển được điều chỉnh, nhờ đó thu được hàm lượng CO_2 đã chọn trong dòng khí tổng hợp đi vào bước loại bỏ CO_2.

14. Quy trình theo điểm 2, trong đó dòng hơi nước chứa lớn hơn 90% metanol hòa tan trong sản phẩm ngưng.

1/2

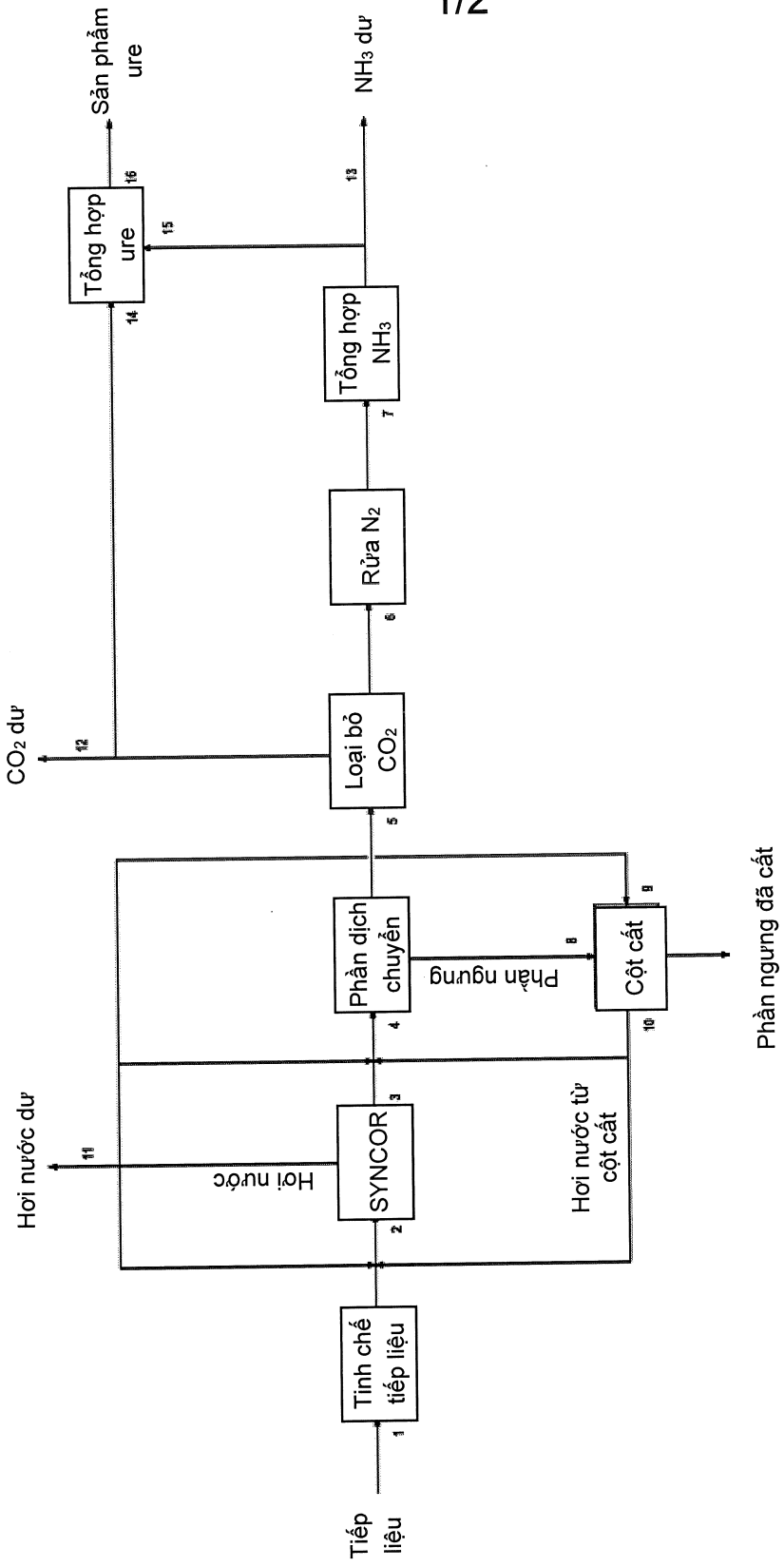

Tiếp liệu
Tinh chế tiếp liệu
SYNCOR
Hơi nước
Hơi nước dư
Phần dịch chuyển
Phần ngưng
Cột cất
Hơi nước từ cột cất
Phần ngưng đã cất
Loại bỏ CO_2
CO_2 dư
Rửa N_2
Tổng hợp NH_3
NH_3 dư
Tổng hợp ure
Sản phẩm ure
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16

Fig 1

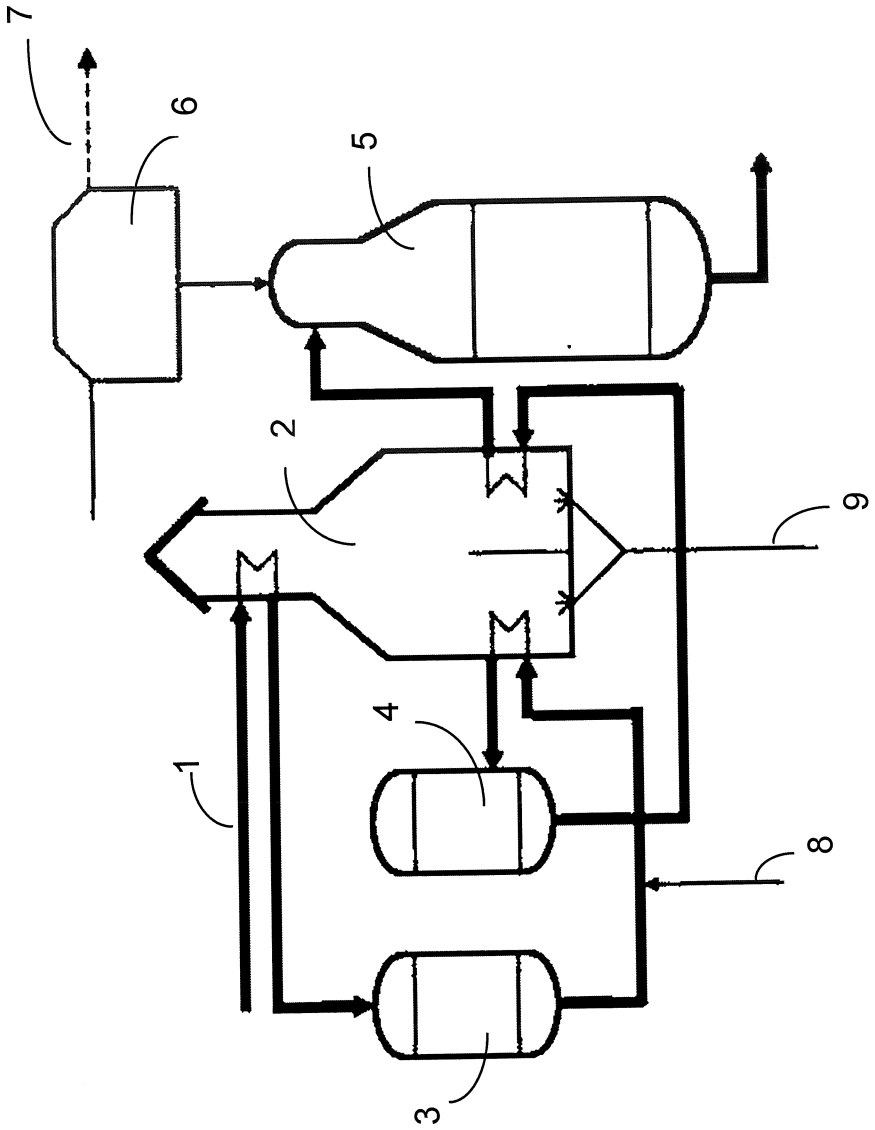


Fig. 2