



(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)



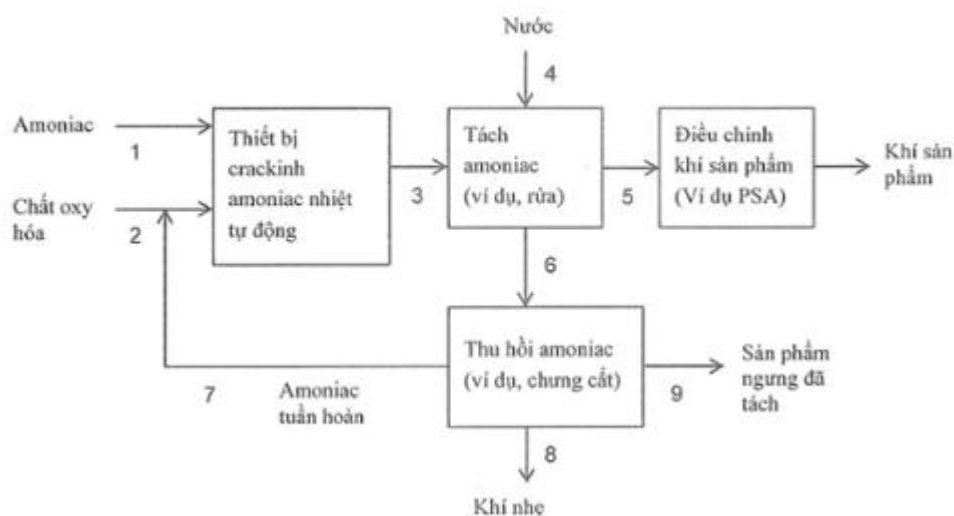
1-0040294

(51)^{2019.01} C01B 3/04; B01J 23/755; C01B 21/26; (13) B
B01J 12/00; B01J 8/02

- (21) 1-2020-00914 (22) 21/08/2018
(86) PCT/EP2018/072488 21/08/2018 (87) WO 2019/038251 28/02/2019
(30) PA 2017 00462 24/08/2017 DK; PA 2017 00551 02/10/2017 DK
(45) 25/06/2024 435 (43) 25/08/2020 389
(73) HALDOR TOPSØE A/S (DK)
Haldor Topsøes Allé 1, 2800 Kgs. Lyngby, Denmark
(72) SPETH, Christian Henrik (DK); WIND, Tommy Lykke (DK); DAHL, Per Juul (DK).
(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) QUY TRÌNH SẢN XUẤT KHÍ SẢN PHẨM CHỨA NITƠ VÀ HYDRO BẰNG CÁCH CRACKINH AMONIAC NHIỆT TỰ ĐỘNG

(57) Sáng chế đề xuất quy trình sản xuất khí sản phẩm chứa nitơ và hydro từ amoniac bao gồm các bước oxy hóa một phần amoniac không có xúc tác bằng khí chứa oxy thành khí quá trình chứa nitơ, nước, lượng oxit nitơ và lượng dư amoniac; crackinh ít nhất một phần lượng dư amoniac thành hydro và nitơ trong khí quá trình bằng cách tiếp xúc với chất xúc tác chứa niken và đồng thời khử lượng oxit nitơ thành nitơ và nước bằng cách phản ứng với một phần hydro tạo ra trong khi crackinh khí quá trình bằng cách cho khí quá trình tiếp xúc với chất xúc tác chứa niken; và rút khí sản phẩm chứa hydro và nitơ.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến việc sản xuất khí chứa nitơ và hydro. Cụ thể hơn, sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất khí này bằng trình tự oxy hoá một phần amoniac thể khí không có xúc tác với khí chứa oxy và crackinh lượng dư amoniac chứa trong khí quá trình đã oxy hoá một phần thành khí sản phẩm chứa nitơ và hydro.

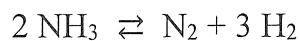
Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Amoniacc thể lỏng là nguồn quan trọng để sản xuất hydro hoặc chất mang năng lượng quan trọng, cụ thể là để tạo ra điện năng ở các vùng có ít hoặc không có nguồn nhiên liệu. Đối với chất mang năng lượng, amoniacc thể lỏng cũng có thể đóng vai trò làm nguồn sản xuất điện thay đổi nhờ các công nghệ về năng lượng tái tạo như gió, năng lượng mặt trời và thủy điện. Ưu điểm của amoniacc làm chất mang năng lượng là amoniacc thể lỏng dễ truyền và bảo quản hơn so với, chẳng hạn như, khí tự nhiên hoặc khí hydro.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

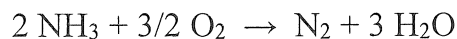
Để thích hợp dùng làm nhiên liệu để sản xuất năng lượng, amoniacc cần được crackinh thành hỗn hợp khí chứa hydro và nitơ.

Trong quy trình crackinh amoniacc, amoniacc thể khí được phân ly thành hỗn hợp gồm hydro và nitơ trong phản ứng thuận nghịch:



Phản ứng là thu nhiệt, cần nhiệt để duy trì phản ứng crackinh amoniacc.

Đã phát hiện ra rằng nhiệt sinh ra trong quá trình oxy hoá toả nhiệt một phần amoniacc không có xúc tác bằng phản ứng sau:



đủ để tạo ra nhiệt cần thiết khi thực hiện tiếp phản ứng crackinh amoniacc thu nhiệt có xúc tác.

Cũng đã quan sát thấy oxit nitơ được tạo ra trong khí đã oxy hoá một phần

được khử thành nitơ và nước khi thực hiện crackinh amoniac bằng cách tiếp xúc với chất xúc tác chứa niken. Oxit nitơ được khử bằng hydro tạo ra trong phản ứng crackinh amoniac thành nitơ không độc và nước và không cần các bước tiếp để loại bỏ oxit nitơ của khí đã crackinh.

Ưu điểm khác là quy trình theo sáng chế cho phép sản xuất khí sản phẩm hydro không chứa CO₂ nghĩa là quy trình này không tạo ra CO₂ bất kỳ. Nếu không khí được sử dụng làm chất oxy hoá, thì lượng nhỏ CO₂ sẽ được bổ sung vào quy trình với không khí nhưng lượng CO₂ tương tự lại được giải phóng vì các phản ứng của quy trình không tạo ra thêm CO₂.

Mô tả chi tiết sáng chế

Theo sự quan sát ở trên, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất khí sản phẩm chứa nitơ và hydro từ amoniac bao gồm các bước oxy hoá một phần amoniac không có xúc tác với khí chứa oxy thành khí quá trình chứa nitơ, nước, lượng oxit nitơ và lượng dư amoniac;

crackinh ít nhất một phần lượng dư amoniac thành hydro và nitơ trong khí quá trình bằng cách tiếp xúc với chất xúc tác chứa niken và đồng thời khử lượng oxit nitơ thành nitơ và nước bằng cách phản ứng với một phần hydro tạo ra trong khi crackinh khí quá trình bằng cách cho khí quá trình tiếp xúc với chất xúc tác chứa niken; và rút khí sản phẩm chứa hydro và nitơ.

Bằng quy trình theo sáng chế, lượng oxit nitơ tạo ra ở bước oxy hoá một phần không có xúc tác giảm đến hơn 80%, thực tế là đến 100% khi bị giới hạn bởi sự cân bằng nhiệt động, thông qua phản ứng giữa oxit nitơ với hydro bằng cách tiếp xúc với chất xúc tác chứa niken.

Theo phương án được ưu tiên của sáng chế, việc oxy hoá một phần amoniac không có xúc tác được thực hiện trong buồng đốt bằng cách đốt cháy amoniac ở dạng khí với các lượng oxy dưới tỷ lệ.

Theo phương án được ưu tiên khác, bước oxy hoá một phần không có xúc tác và bước crackinh được thực hiện trong một bình phản ứng đơn. Do đó, nhiệt phản ứng từ sự oxy hoá một phần toả nhiệt được bảo quản tối ưu để thực hiện phản ứng crackinh amoniac thu nhiệt.

Bình phản ứng đơn tốt hơn là được cấu tạo như thiết bị phản ứng crackinh nhiệt tự động với buồng đốt ở bên trong của bình phản ứng và sản phẩm ra là đệm xúc tác của buồng đốt, tương tự các thiết bị phản ứng reforming nhiệt tự động đã biết được minh họa trên Fig. 2.

Nhiệt độ cân bằng sau khi tiếp xúc với chất xúc tác chứa niken có thể được điều chỉnh bằng cách thay đổi tốc độ dòng cấp oxy so với amoniac vào bước oxy hoá một phần không có xúc tác. Điều này tương đương với việc thay đổi giá trị λ là tỷ lệ giữa dòng cấp oxy thực và lượng tỷ lệ cần để đốt cháy hoàn toàn nguồn cấp amoniac thành nitơ và nước. Đối với tốc độ dòng amoniac cố định, có thể tăng nhiệt độ cân bằng bằng cách tăng nồng độ oxy trong khí chứa oxy và/hoặc bằng cách tăng tốc độ dòng khí chứa oxy.

Tốt hơn là, tốc độ dòng cấp oxy so với amoniac của bước oxy hoá một phần không có xúc tác được điều chỉnh để thu được nhiệt độ cân bằng của khí sản phẩm đo được nằm trong khoảng từ 700 đến 1100°C sau khi tiếp xúc với chất xúc tác chứa niken.

Do đó, theo một phương án của sáng chế, hàm lượng oxy trong khí chứa oxy thay đổi tương ứng với các giá trị λ trong khoảng $\lambda = 0,18$ và $\lambda = 0,30$, dẫn đến nhiệt độ cân bằng $T_{eq} = 700-1100^\circ\text{C}$.

Tốt hơn là, khí chứa oxy được dùng trong bước oxy hoá một phần không có xúc tác chứa khoảng 10 đến 100% thể tích oxy.

Do đó, các nguồn thích hợp đối với khí chứa oxy có thể trong phạm vi từ khí thải đến khí tinh khiết hoặc hỗn hợp của chúng.

Hỗn hợp khí sản phẩm thu được sau bước crackinh bao gồm hydro, nitơ và nước với lượng amoniac chưa crackinh còn lại.

Do đó, trong phương án này, quy trình theo sáng chế bao gồm bước tách tiếp amoniac chưa crackinh vẫn còn trong khí sản phẩm.

Tốt hơn là, bước tách được thực hiện bằng cách rửa khí sản phẩm bằng nước. Trong bước tách này, phần chính của nước từ thiết bị phản ứng crackinh nhiệt tự động sẽ thoát khỏi bước tách cùng với amoniac.

Lượng amoniac được tách khỏi khí sản phẩm trong bước tách amoniac có thể

được thu hồi trong bước thu hồi amoniac, như chung cất, và tốt hơn là amoniac đã thu hồi được tuần hoàn đến bước oxy hoá một phần không có xúc tác trong quy trình. Đồng thời, bước thu hồi amoniac sẽ làm sạch sản phẩm ngưng của quy trình.

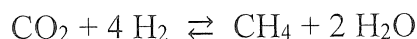
Tuỳ thuộc vào việc sử dụng khí sản phẩm hydro/nitơ cuối cùng, tỷ lệ mol của hydro với nitơ trong khí sản phẩm có thể được điều chỉnh cho mục đích dự tính.

Do đó, theo phương án khác của sáng chế, quy trình này bao gồm bước điều chỉnh tiếp tỷ lệ mol của hydro với nitơ của khí sản phẩm trong bộ phận điều chỉnh khí sản phẩm. Bước điều chỉnh khí sản phẩm này có thể bao gồm bộ phận hấp phụ áp suất chuyển đổi (Pressure Swing Adsorption unit: PSA) hoặc màng.

Phương án được ưu tiên của sáng chế còn bao gồm khả năng bổ sung nguồn hydro vào nguồn cấp amoniac hoặc trực tiếp vào buồng đốt trong thiết bị phản ứng crackinh. Bổ sung hydro vào nguồn cấp amoniac làm giảm nhiệt độ môi lửa tự động bằng đến 100°C cho phép môi lửa tự động amoniac ở nhiệt độ gia nhiệt sơ bộ thấp hơn và tăng tính dễ bốc cháy trong khi hoạt động bình thường. Tốt nhất là, nguồn hydro là khí sản phẩm hoặc khí sản phẩm được điều chỉnh hàm lượng amoniac, nước và/hoặc tỷ lệ hydro/nitơ. Hydro từ các nguồn hữu ích khác nhau và từ các quy trình khác cũng có thể được sử dụng.

Khí chứa oxy, như không khí xung quanh, cho bước crackinh có thể chứa lượng nhỏ CO₂. Đã biết rõ rằng CO₂ và amoniac phản ứng trong dung dịch nước, có thể dẫn đến tắc nghẽn và hoặc ăn mòn trong vùng thu hồi amoniac. Hơn nữa, nếu không thực hiện các biện pháp xử lý, CO₂ có thể tích tụ trong quy trình. Phương án được ưu tiên của sáng chế bao gồm các biện pháp xử lý để loại bỏ CO₂ ra khỏi chất oxy hóa, ví dụ, bằng cách rửa chất oxy hóa bằng dung dịch NaOH, hoặc bổ sung dung dịch NaOH vào cột chung cất trong vùng thu hồi amoniac với mục đích loại bỏ CO₂ ở dạng Na₂CO₃ trong sản phẩm ngưng đã tách.

Biện pháp khác để tránh tích tụ CO₂ trong quy trình là bao gồm thiết bị phản ứng metan hóa đặt giữa thiết bị crackinh amoniac nhiệt tự động và bước tách amoniac. Bằng cách này, CO₂ được chuyển hóa thành metan bằng cách tận dụng hydro thu được từ thiết bị phản ứng crackinh ngược dòng:



Chất xúc tác chứa niken hoặc kim loại quý có thể xúc tác cho phản ứng này. Ưu điểm là metan không phản ứng với amoniac trong dung dịch nước, nghĩa là tránh được sự tích tụ CO₂ bằng cách chuyển hóa CO₂ trong thiết bị phản ứng metan hóa và sau đó metan tạo ra sẽ ra khỏi quy trình cùng với khí sản phẩm từ bước tách amoniac thay vì mang sản phẩm ngưng vào vùng thu hồi.

Phương án cụ thể của quy trình theo sáng chế được thể hiện trên các hình vẽ, trong đó:

Fig. 1, là sơ đồ giản lược quy trình crackinh amoniac theo phương án cụ thể của sáng chế bao gồm thiết bị phản ứng crackinh amoniac nhiệt tự động, bước tách amoniac, điều chỉnh khí sản phẩm và thu hồi amoniac.

Các dòng khí quá trình và chế phẩm cho quy trình crackinh amoniac tương ứng với giá trị lamda $\lambda = 0,21$ và nhiệt độ cân bằng thu được của khí sản phẩm là 800°C sau khi tiếp xúc với chất xúc tác chứa niken trong thiết bị phản ứng crackinh amoniac nhiệt tự động được thể hiện ở Bảng 1 dưới đây. Số lượng dòng như nêu trên Fig. 1.

Bảng 1

Dòng số	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Mô tả	Amoniac	Không khí	Đầu ra của thiết bị phản ứng	Nước rửa	Khí sản phẩm	Sản phẩm ngưng	Amoniac tuần hoàn	Khí nhẹ	Sản phẩm ngưng đã tách
Dòng [Nm ³ /giờ]	263200	205100	688800	68880	602700	155000	2024	145	152900
Thành phần [%mol]	H ₂	0,00	0,00	45,01	0,00	51,44	0,03	0,12	26,99
	N ₂	0,00	76,59	41,89	0,00	47,88	0,02	0,10	15,27
	O ₂	0,00	20,60	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	H ₂ O	0,00	1,85	12,50	100,00	0,35	98,61	4,00	0,02
	NH ₃	100,00	0,00	0,31	0,00	0,02	1,31	95,78	57,48
	Ar	0,00	0,92	0,27	0,00	0,31	0,00	0,00	0,23
	CO ₂	0,00	0,03	0,01	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00
	NO _x	0,00	0,00	3,3E-13	0,00	3,8E-13	0,00	0,00	0,00

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất khí sản phẩm chứa nitơ và hydro từ amoniac, bao gồm các bước:

oxy hoá một phần amoniac không có xúc tác bằng khí chứa oxy thành khí quá trình chứa nitơ, nước, lượng oxit nitơ và lượng dư amoniac;

crackinh ít nhất một phần lượng dư amoniac thành hydro và nitơ trong khí quá trình bằng cách tiếp xúc với chất xúc tác chứa niken và đồng thời khử lượng oxit nitơ thành nitơ và nước bằng cách phản ứng với một phần hydro tạo ra trong khi crackinh khí quá trình bằng cách cho khí quá trình tiếp xúc với chất xúc tác chứa niken; và

rút khí sản phẩm chứa hydro và nitơ.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó lượng oxit nitơ tạo ra ở bước oxy hoá một phần không có xúc tác giảm đến hơn 80%, và đến 100% khi bị giới hạn bởi sự cân bằng nhiệt động, thông qua phản ứng giữa oxit nitơ với hydro bằng cách tiếp xúc với chất xúc tác chứa niken.
3. Quy trình theo điểm 1, trong đó việc oxy hoá một phần amoniac không có xúc tác được thực hiện bằng cách đốt cháy amoniac ở dạng khí trong buồng đốt với các lượng dưới tỷ lượng của khí chứa oxy.
4. Quy trình theo điểm 1, trong đó bước oxy hoá một phần không có xúc tác và bước crackinh được thực hiện trong một bình phản ứng đơn.
5. Quy trình theo điểm 4, trong đó thiết bị phản ứng đơn là thiết bị phản ứng crackinh nhiệt tự động.
6. Quy trình theo điểm 1, trong đó tốc độ dòng cấp oxy so với amoniac vào bước oxy hoá một phần không có xúc tác được điều chỉnh để thu được nhiệt độ cân bằng của khí sản phẩm nằm trong khoảng từ 700 đến 1100°C sau khi tiếp xúc với chất xúc tác chứa niken.
7. Quy trình theo điểm 1, trong đó hàm lượng oxy trong khí chứa oxy thay đổi tương ứng với các giá trị λ nằm trong khoảng từ $\lambda = 0,18$ đến $\lambda = 0,30$, trong đó λ là tỷ lệ giữa dòng nạp oxy thực tế và lượng tỷ lượng cần để đốt cháy hoàn toàn amoniac thành nitơ và nước.

8. Quy trình theo điểm 1, trong đó khí chứa oxy chứa oxy với lượng nằm trong khoảng từ 10 đến 100% thể tích.
9. Quy trình theo điểm 1, bao gồm bước chuyển hoá tiếp CO_2 thành metan trong thiết bị phản ứng metan hoá bằng hydro thu được từ bước crackinh amoniac.
10. Quy trình theo điểm 1, bao gồm bước tách tiếp amoniac chưa crackinh còn chứa trong khí sản phẩm.
11. Quy trình theo điểm 8, trong đó amoniac còn lại được tách từ khí sản phẩm bằng cách rửa bằng nước.
12. Quy trình theo điểm 10, trong đó amoniac đã tách được thu hồi ở bước thu hồi amoniac và được tuần hoàn đến bước oxy hoá một phần không có xúc tác.
13. Quy trình theo điểm 10, bao gồm bước bổ sung NaOH vào bước thu hồi amoniac.
14. Quy trình theo điểm 1, bao gồm bước điều chỉnh tiếp tỷ lệ mol của hydro so với nitơ của khí sản phẩm trong bộ phận điều chỉnh khí sản phẩm.
15. Quy trình theo điểm 3, bao gồm bước bổ sung nguồn hydro vào nguồn cấp amoniac hoặc trực tiếp vào buồng đốt.
16. Quy trình theo điểm 15, trong đó nguồn hydro là khí sản phẩm crackinh amoniac, hoặc khí sản phẩm được điều chỉnh hàm lượng amoniac và/hoặc tỷ lệ hydro so với nitơ.
17. Quy trình theo điểm 15, trong đó nguồn hydro là nguồn cấp hữu dụng hoặc lấy từ quy trình khác.
18. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này bao gồm bước rửa khí chứa oxy để loại bỏ CO_2 .

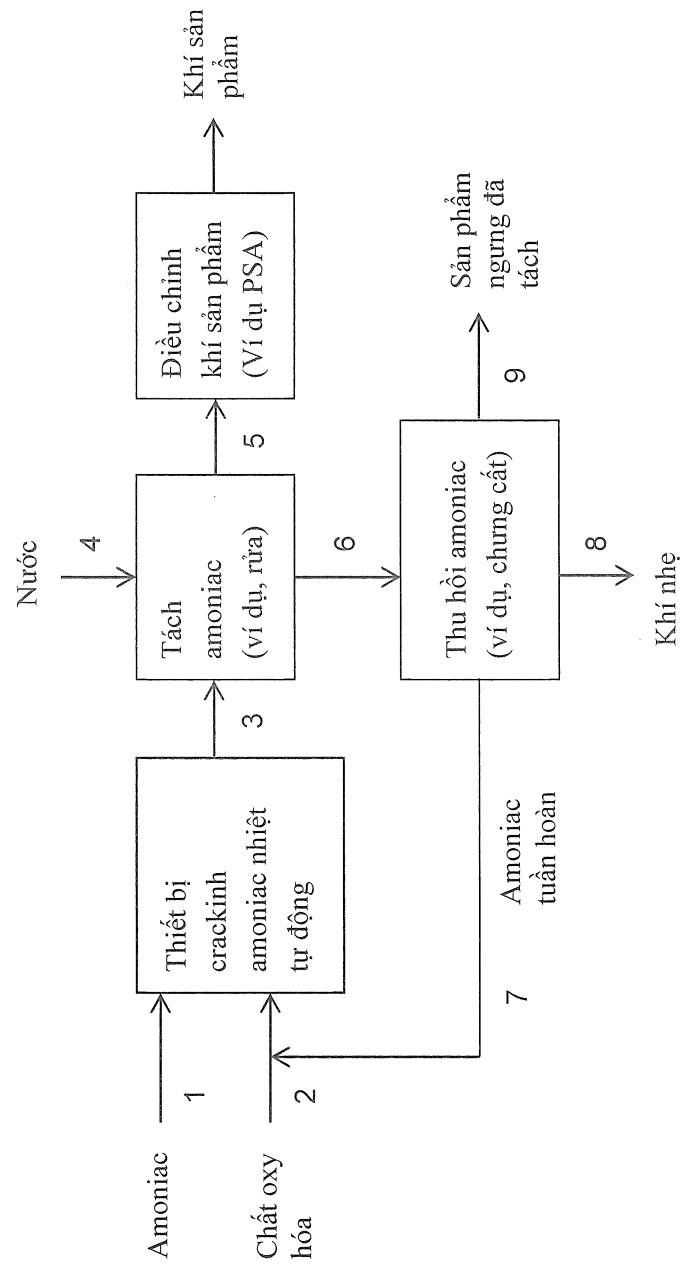


Fig. 1

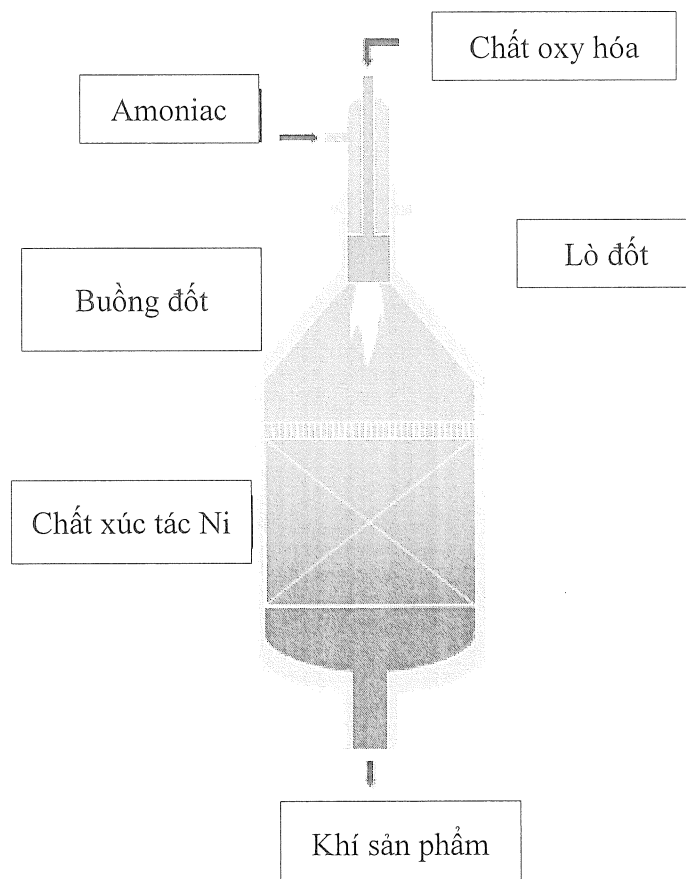


Fig. 2