



(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)



1-0043816

(51)^{2019.01} C01B 3/02; C25B 1/04; C01B 3/48;
C01C 1/04; C01B 13/02; C01B 3/38

(13) B

(21) 1-2020-00938

(22) 11/07/2018

(86) PCT/EP2018/068808 11/07/2018

(87) WO 2019/020378 31/01/2019

(30) PA 2017 00425 25/07/2017 DK; PA 2017 00522 25/09/2017 DK; PA 2018 00237
28/05/2018 DK

(45) 25/03/2025 444

(43) 25/08/2020 389A

(73) HALDOR TOPSØE A/S (DK)

Haldor Topsøes Allé 1, 2800 Kgs. Lyngby, Denmark

(72) HAN, Pat A. (DK); KRØLL JENSEN, Annette E. (DK).

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

(54) PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ KHÍ TỔNG HỢP AMONIAC

(21) 1-2020-00938

(57) Phương pháp điều chế khí tổng hợp amoniac dựa trên sự kết hợp của quá trình tinh chỉnh nhiệt và điện phân nước.

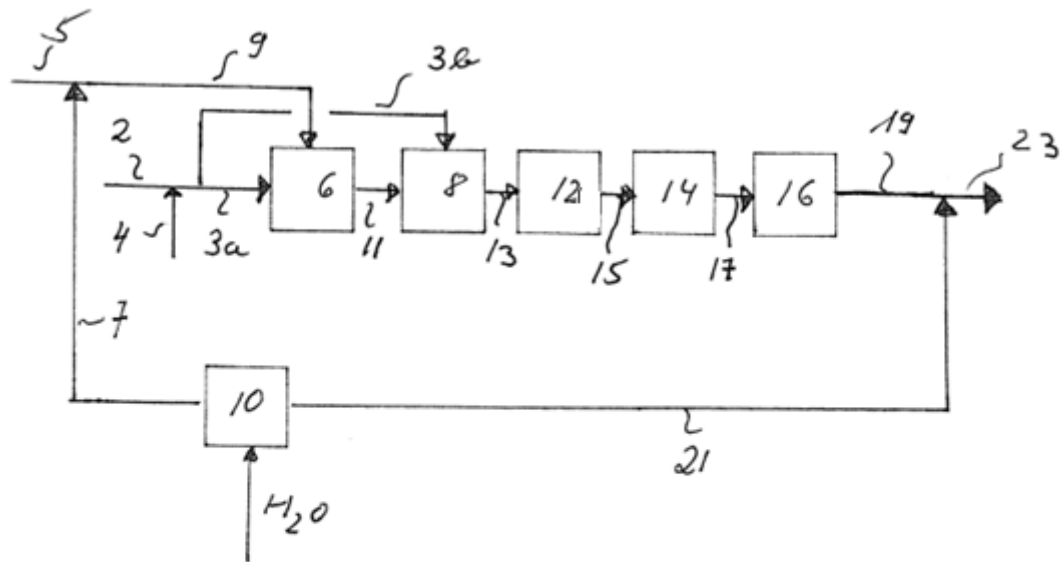


Fig. 1

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quá trình điều chế khí tổng hợp amoniac. Cụ thể hơn là, sáng chế kết hợp quá trình điện phân nước và trùng chỉnh tự nhiệt nguyên liệu nạp hydrocacbon dạng khí vào quá trình điều chế hydro và nitơ chứa khí tổng hợp amoniac.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Khí tổng hợp amoniac thông thường được điều chế bằng cách đưa nguyên liệu hydrocacbon của khí tự nhiên hoặc hydrocacbon bậc cao vào bộ phận phản ứng trùng chỉnh hơi thu nhiệt ở thiết bị trùng chỉnh hơi hình trụ lửa trực tiếp bằng cách tiếp xúc với chất xúc tác trùng chỉnh hơi. Khí trùng chỉnh sơ cấp sau đó được nạp vào thiết bị trùng chỉnh đoạn nhiệt thứ cấp, trong đó một phần hydro và lượng hydrocacbon còn lại trong khí được oxy hóa một phần bằng không khí hoặc không khí được làm giàu oxy khi có mặt chất xúc tác trùng chỉnh thứ cấp. Từ thiết bị trùng chỉnh thứ cấp, khí tổng hợp thô chứa hydro, nitơ, cacbon monoxit và cacbon dioxit được tạo ra trong phản ứng của nguyên liệu ở bộ phận phản ứng trùng chỉnh hơi ở trên và nitơ được đưa vào khí qua quá trình bổ sung không khí ở bước trùng chỉnh thứ cấp.

Nhược điểm của quy trình trùng chỉnh sơ cấp và thứ cấp là việc sử dụng nhiên liệu tương đối cao để sử dụng trong việc gia nhiệt thiết bị trùng chỉnh hơi sơ cấp lửa trực tiếp và do đó phát ra CO₂ lớn. Sản phẩm CO₂ được thu từ quy trình có thể được sử dụng cho quy trình xuôi dòng như sản xuất ure hoặc thu hồi dầu tăng cường.

Quá trình trùng chỉnh hơi sơ cấp và thứ cấp ở nhà máy tổng hợp amoniac quy mô lớn có thể được thay thế bằng quá trình trùng chỉnh tự nhiệt (ATR).

ATR bao gồm việc oxy hóa một phần sử dụng oxy ở phản ứng với khí tự nhiên với CO, CO₂, H₂, H₂O và hydrocacbon và sau đó trùng chỉnh hơi hydrocacbon để tạo ra khí tổng hợp thô. Với công nghệ ATR, việc sử dụng hydrocacbon đặc hiệu cũng như CO₂ phát ra có thể được giảm nhẹ.

Ở quá trình ATR thông thường, bộ phận tách không khí (ASU) cung cấp oxy cho ATR và nitơ để tổng hợp amoniac.

Ít hơn một nửa nitơ được xử lý ở ASU sẽ được sử dụng để tổng hợp amoniac vì ATR yêu cầu tương đối nhiều oxy hơn nitơ so với tỷ lệ giữa oxy và nitơ trong không khí quyển. Nitơ dư có thể được xem là hao hụt năng lượng từ ASU.

Hiện nay, việc kết hợp điện phân nước để sản xuất hydro và tách không khí để sản xuất nitơ được dự kiến để điều chế khí tổng hợp amoniac, ít nhất ở tài liệu sáng chế. Vì vậy hydro và nitơ đã sản xuất được kết hợp theo tỷ lệ hóa lượng pháp để tạo ra khí tổng hợp để sản xuất amoniac. Tuy nhiên, vấn đề với sự kết hợp điện phân và tách không khí là oxy được sản xuất dưới dạng sản phẩm phụ ở cả điện phân và tách không khí, mà không sử dụng ở quá trình amoniac tổng hợp, và có thể được xem là hao hụt năng lượng.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế dựa vào sự kết hợp của quy trình ATR sử dụng oxy từ việc điện phân nước ở quá trình oxy hóa một phần nguyên liệu nạp hydrocacbon ở quy trình ATR. Hydro từ quá trình điện phân có thể được sử dụng để điều chỉnh tỷ lệ mol hydro/nitơ ở khí tổng hợp amoniac xấp xỉ với tỷ lệ hóa lượng pháp cần thiết để sản xuất amoniac, cũng như sản xuất khí tổng hợp bổ sung.

So với phương pháp đã biết trước đây sử dụng điện phân nước để sản xuất hydro và tách không khí để sản xuất nitơ, sản phẩm oxy từ điện phân nước được sử dụng một cách thuận lợi để oxy hóa một phần ở thiết bị trùng chỉnh tự nhiệt sao cho tránh được ASU cần nhiều năng lượng và tốn kém ở phương pháp theo sáng chế.

Vì vậy, sáng chế đề xuất phương pháp điều chế khí tổng hợp amoniac bao gồm các bước

- (a) cung cấp nguyên liệu nạp hydrocacbon;
- (b) điều chế dòng hydro riêng biệt và dòng oxy riêng biệt bằng cách điện phân nước;
- (c) cung cấp không khí xử lý để sử dụng ở quá trình trùng chỉnh tự nhiệt bằng cách làm giàu không khí khí quyển với dòng oxy từ bước (b);
- (d) trùng chỉnh tự nhiệt ít nhất một phần nguyên liệu nạp hydrocacbon với không khí xử lý được làm giàu oxy thành dòng khí xử lý chứa hydro, nitơ, cacbon monoxit và cacbon dioxit;

(e) xử lý dòng khí xử lý được thu hồi từ bước trùng chỉnh tự nhiệt (d) ở một hoặc nhiều phản ứng chuyển dịch khí nước;

(f) loại bỏ cacbon dioxit khỏi dòng khí xử lý đã xử lý chuyển dịch khí nước; và

(g) tinh chế dòng khí xử lý từ bước (f); và

(h) thu nhận khí tổng hợp amoniac.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Phương án cụ thể theo sáng chế được bộc lộ chi tiết có tham chiếu đến các hình vẽ, trong đó

Fig. 1 là sơ đồ trình tự được đơn giản hóa của phương pháp theo sáng chế để điều chế khí tổng hợp amoniac sử dụng quá trình điện phân nước được kết hợp với ATR và trùng chỉnh hơi trao đổi nhiệt song song.

Mô tả chi tiết sáng chế

Dòng khí xử lý đi ra khỏi bước trùng chỉnh tự nhiệt ở nhiệt độ cao nằm trong khoảng từ 950 đến 1100°C. Nhiệt độ cao của khí xử lý có thể được sử dụng một cách thuận lợi ở quá trình trùng chỉnh hơi của bộ phận nguyên liệu nạp hydrocacbon ở thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt. Ở một loại của quy trình, nguyên liệu nạp hydrocacbon được tách thành hai dòng phụ, trong đó một dòng phụ được đưa vào bước trùng chỉnh tự nhiệt và dòng phụ kia được đưa vào thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt và được trùng chỉnh hơi bằng cách truyền nhiệt gián tiếp với dòng xử lý nóng đi ra khỏi bước trùng chỉnh tự nhiệt. Khí xử lý trùng chỉnh hơi từ quá trình trùng chỉnh trao đổi nhiệt được trộn với dòng khí xử lý từ quá trình trùng chỉnh tự nhiệt trước khi dòng khí xử lý đã trộn được xử lý ở phản ứng chuyển dịch khí nước.

Vì vậy, theo một phương án của sáng chế, phương pháp còn bao gồm bước trùng chỉnh hơi một phần nguyên liệu nạp hydrocacbon trong mối quan hệ truyền nhiệt gián tiếp với dòng xử lý đi ra khỏi bước trùng chỉnh tự nhiệt (d) và trộn dòng khí xử lý trùng chỉnh hơi trao đổi nhiệt với dòng khí xử lý trùng chỉnh tự nhiệt ngược dòng bước (e).

Ở loại khác của quy trình, quá trình trùng chỉnh hơi trao đổi nhiệt được thực hiện nối tiếp với bước trùng chỉnh tự nhiệt. Theo quy trình trùng chỉnh hơi trao đổi nhiệt tuần tự, tất cả nguyên liệu hydrocacbon được đi qua thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt mà ở

đó nó được gia nhiệt và được chuyển hóa một phần. Nguyên liệu đã chuyển hóa một phần sau đó được nạp vào thiết bị trùng chỉnh tự nhiệt mà ở đó sự chuyển hóa cuối cùng diễn ra. Dòng xử lý nóng từ thiết bị trùng chỉnh tự nhiệt được đi qua thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt trong mối quan hệ trao đổi nhiệt gián tiếp với nguyên liệu hydrocacbon và cung cấp nhiệt cần thiết cho phản ứng trùng chỉnh hơi thu nhiệt.

Vì vậy, theo phương án khác của sáng chế, phương pháp còn bao gồm bước trùng chỉnh hơi trao đổi nhiệt nguyên liệu nạp hydrocacbon trong mối quan hệ truyền nhiệt gián tiếp với dòng xử lý đi ra khỏi bước trùng chỉnh tự nhiệt (d) và cho nguyên liệu nạp hydrocacbon trùng chỉnh hơi trao đổi nhiệt đi qua đến bước (d).

Nitơ ở thân khí tổng hợp amoniac từ không khí được đưa vào quy trình ATR. Vì ATR yêu cầu tương đối nhiều oxy với nitơ hơn tỷ lệ mol giữa oxy và nitơ ở không khí, không khí được sử dụng ở phương pháp theo sáng chế được làm giàu oxy từ quá trình điện phân nước để cung cấp không khí xử lý với hàm lượng oxy nằm trong khoảng từ 22 đến 45%mol, tốt hơn là 37%mol, trong đó sự trượt metan thấp có thể thu được từ ATR.

Tỷ lệ mol của hydro với nitơ ở khí tổng hợp amoniac cần nằm trong khoảng từ 2,7-3,3. Tỷ lệ mol cần thiết thường thu được bằng cách điều chỉnh lượng không khí xử lý được đưa vào quy trình trùng chỉnh tự nhiệt.

Phương pháp khác hoặc phương pháp bổ sung điều chỉnh tỷ lệ mol hydro với nitơ ở khí tổng hợp amoniac đang đưa dòng hydro thu được ở quá trình điện phân nước vào khí xử lý tinh khiết.

Dòng hydro sau đó sẽ được đưa vào khí xử lý tinh khiết tốt hơn là gần bộ phận hút của máy nén khí tổng hợp cho vòng amoniac.

Vì vậy, theo một phương án của sáng chế, ít nhất một phần dòng hydro thu được ở bước (b) được bổ sung vào dòng khí xử lý sau đó đến bước (g) với lượng để cung cấp tỷ lệ mol của hydro với nitơ nằm trong khoảng 2,7-3,3 ở khí tổng hợp amoniac.

Khi sử dụng dòng hydro từ quá trình điện phân nước để điều chỉnh khí tổng hợp amoniac, quá trình điện phân nước này tốt hơn là được thực hiện ở áp suất tăng tương ứng với áp suất của khí xử lý, mà tiết kiệm năng lượng nén.

Việc tinh chế khí xử lý thu được ở bước trùng chỉnh tự nhiệt và tùy ý ở bước trùng chỉnh hơi trao đổi nhiệt tốt hơn là được thực hiện bằng cách đưa khí xử lý đến một hoặc nhiều phản ứng chuyển dịch khí nước là CO thành CO₂ để sản xuất nhiều hydro và loại bỏ CO₂ bằng quá trình hấp thu hóa học và/hoặc vật lý CO₂ như đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Khi ASU không được bao gồm trong quá trình điều chế khí tổng hợp amoniac, nitơ lỏng không sẵn có để loại bỏ tạp chất khỏi khí xử lý bằng bộ phận rửa nitơ lỏng và sử dụng nitơ lỏng ở bước tinh chế ít khả thi hơn.

Quá trình rửa nitơ ở bước tinh chế tốt hơn là có thể được thay thế bằng cách metan hóa theo phương pháp theo sáng chế để loại bỏ vết cacbon oxit ở khí xử lý.

Bước tinh chế cũng có thể dựa trên phương pháp đông lạnh, như cái gọi là quy trình tủ lạnh, cũng có thể được sử dụng để điều chỉnh tỷ lệ mol N₂/H₂ bằng cách loại bỏ N₂ dư.

Phương pháp theo sáng chế là với mức độ lớn dựa trên điện phân nước vì cả hai sản phẩm điện phân được sử dụng ở phương pháp này.

Ưu điểm của sáng chế là sau đó năng lượng để vận hành quá trình điện phân nước có thể là năng lượng có thể tái tạo được tạo ra bởi cối xay gió, pin mặt trời, năng lượng thủy lực hoặc các năng lượng có thể tái tạo được khác.

Vì vậy, theo phương án được ưu tiên của sáng chế, quá trình điện phân nước được cấp năng lượng bằng năng lượng có thể tái tạo.

Phương pháp theo sáng chế cũng có thể được sử dụng một cách thuận lợi để cải tạo và/hoặc làm tăng khả năng sản xuất của ATR hiện nay dựa vào nhà máy khí tổng hợp amoniac.

Một trong các ưu điểm chính của phương pháp theo sáng chế là hiệu quả của cụm điện phân tăng thêm đáng kể, gần 30% so với hiệu quả theo quy trình đã biết trước đây chỉ sử dụng quá trình điện phân và tách không khí, mà không cần ATR hoặc thiết bị trùng chỉnh thứ cấp.

Hiệu năng được báo cáo của công nghệ thương mại hóa để điện phân nước nằm trong khoảng từ 40% đến 60%. Hiệu quả điện phân nước được xác định dưới dạng năng

suất tỏa nhiệt thấp (LHV) của hydro được sản xuất được chia bởi năng lượng điện được tiêu thụ. Không sản xuất giá trị năng lượng cho oxy vì nó không có giá trị gia nhiệt nhiệt động.

Tác dụng hiệp đồng trong việc kết hợp điện phân nước được kết hợp với ATR hoặc công nghệ trùng chỉnh thứ cấp để sản xuất khí tổng hợp amoniac, dẫn đến tổng thể tiết kiệm nguyên liệu hydrocacbon và nhiên liệu cho quy trình oxy hóa một phần và yêu cầu năng lượng cho ASU vì ASU không có mặt ở quy trình theo sáng chế.

Ở bảng 1 dưới đây, các con số chính cho nhà máy amoniac 2200 MTPD để so sánh công nghệ khí tổng hợp cho ATR với ASU và ATR được kết hợp với quá trình điện phân nước mà không cần ASU.

Bảng 1

Công nghệ cho khí tổng hợp	Mức sử dụng khí tự nhiên, Nm ³ /h	Mức sử dụng năng lượng ASU, MW	Năng lượng để điện phân, MW	Lượng phát thải CO ₂ , Nm ³ /h
Thông thường	74528	0	0	91075
ATR với ASU	65506	30,3	0	79700
ATR & điện phân nước	53819	0	205,7	65953

So với quy trình sử dụng ATR và ASU, quy trình theo sáng chế, khi sử dụng năng lượng 205,7 MW để điện phân nước có hiệu năng 60%, lượng tiết kiệm khí tự nhiên là 129 MW (LHV=39771 KJ/Nm³) và năng lượng 30,3 MW cho ASU. Hiệu năng tổng thể của quá trình điện phân nước sau đó tăng trong khoảng từ 60% đến 77,4%. Nghĩa là tăng gần 30%. Ngoài ra, chi phí vốn cho ASU đã được tiết kiệm. Vì mức sử dụng khí tự nhiên được giảm đi 22% và CO₂ phát ra được giảm tương ứng.

Phương án cụ thể theo sáng chế được bộc lộ chi tiết có tham chiếu đến các hình vẽ, trong đó

Fig. 1 là sơ đồ trình tự được đơn giản hóa của phương pháp theo sáng chế để điều chế khí tổng hợp amoniac sử dụng quá trình điện phân nước được kết hợp với ATR và trùng chỉnh hơi trao đổi nhiệt song song.

Ở sơ đồ khối được đơn giản hóa như được thể hiện trên Fig. 1, phương pháp được thực hiện bằng cách trùng chỉnh tự nhiệt dòng 2 của nguyên liệu hydrocarbon, ví dụ khí tự nhiên (NG) được phối trộn với dòng hơi 4 ở thiết bị trùng chỉnh tự nhiệt (ATR) 6 và thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt (HTER) 8. HTER 8 được hoạt động song song với ATR 6, và một phần dòng 2 được bỏ qua ATR 6 ở dòng 3b và đưa vào HTER 8.

ATR 6 được hoạt động với không khí được làm giàu oxy. Oxy để làm giàu không khí được sản xuất bằng cách điện phân nước ở bình điện phân nước (WE) 10 và dòng oxy 7 được sản xuất ở WE 10, được phối trộn vào không khí 5 với lượng để tạo ra không khí xử lý 9 có hàm lượng oxy 37%mol. Ở ATR 6 một phần khí tự nhiên 4 được đưa vào dòng 3a và được trùng chỉnh tự nhiệt bằng quá trình trùng chỉnh tự nhiệt đã biết. Dịch thải trùng chỉnh tự nhiệt nóng 11 được thu hồi từ ATR 6 ở nhiệt độ khoảng 1000°C được đi qua HTER 8 theo quá trình trao đổi nhiệt gián tiếp với khí tự nhiên được cung cấp cho HTER 8 ở dòng 3b và cung cấp nhiệt cho phản ứng trùng chỉnh hơi ở HTER 8. Tổng lượng dòng khí xử lý trùng chỉnh hơi và trùng chỉnh tự nhiệt 13 chứa hydro, nitơ, cacbon monoxit và cacbon dioxit được đi qua bộ phận thay đổi khí nước (WGS) 12 và phần lớn cacbon oxit ở dòng 13 được chuyển hóa bằng phản ứng WGS đã biết thành cacbon dioxit.

Cacbon dioxit được tạo ra bằng phản ứng WGS và phản ứng trùng chỉnh hơi được loại bỏ khỏi dòng khí xử lý đã xử lý chuyển dịch khí nước 15 ở bộ tiếp xúc khí-lỏng 14 bằng cách hấp thu ở *N*-metyldietanolamin (MDEA), như đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Quá trình tinh chế cuối cùng của dòng khí xử lý 17 được thu hồi từ bộ tiếp xúc khí-lỏng 14 được thực hiện bằng cách metan hóa lượng cacbon monoxit còn lại ở bộ metan hóa 16 bằng phản ứng của cacbon monoxit với metan.

Tỷ lệ mol nitơ/hydro ở dòng khí xử lý tinh khiết 19 từ bộ metan hóa 16 được điều chỉnh đến khoảng 3 bằng cách đưa lượng hydro thích hợp được tạo ra ở WE 10 qua dòng 21 vào dòng 19.

Vì vậy khí tổng hợp amoniac đã điều chế là dòng đi qua 23 đến máy nén khí tạo ra (không được thể hiện) và được nạp vào vòng tổng hợp amoniac (không được thể hiện).

Yêu cầu bảo hộ

1. Phương pháp điều chế khí tổng hợp amoniac bao gồm các bước
 - (a) cung cấp nguyên liệu nạp hydrocacbon;
 - (b) điều chế dòng hydro riêng biệt và dòng oxy riêng biệt bằng cách điện phân nước;
 - (c) cung cấp không khí xử lý để sử dụng ở quá trình trùng chỉnh tự nhiệt bằng cách làm giàu không khí khí quyển với dòng oxy từ bước (b);
 - (d) trùng chỉnh tự nhiệt ít nhất một phần nguyên liệu nạp hydrocacbon với không khí xử lý được làm giàu oxy thành dòng khí xử lý chứa hydro, nitơ, cacbon monoxit và cacbon dioxit;
 - (e) xử lý dòng khí xử lý thu được ở bước trùng chỉnh tự nhiệt (d) ở một hoặc nhiều phản ứng chuyển dịch khí nước;
 - (f) loại bỏ cacbon dioxit khỏi dòng khí xử lý đã xử lý chuyển dịch khí nước; và
 - (g) tinh chế dòng khí xử lý từ bước (f); và
 - (h) thu nhận khí tổng hợp amoniac, trong đó ít nhất một phần dòng hydro thu được ở bước (b) được bổ sung vào dòng khí xử lý sau bước (g) với lượng để cung cấp tỷ lệ mol của hydro với nitơ nằm trong khoảng 2,7-3,3 ở khí tổng hợp amoniac.
2. Phương pháp theo điểm 1, còn bao gồm bước trùng chỉnh hơi một phần nguyên liệu nạp hydrocacbon trong môi quan hệ truyền nhiệt gián tiếp với dòng xử lý đi ra khỏi bước trùng chỉnh tự nhiệt (d) và trộn dòng khí xử lý đã trùng chỉnh hơi trao đổi nhiệt với dòng khí xử lý trùng chỉnh tự nhiệt ngược dòng bước (e).
3. Phương pháp theo điểm 1, còn bao gồm bước trùng chỉnh hơi trao đổi nhiệt nguyên liệu nạp hydrocacbon trong môi quan hệ truyền nhiệt gián tiếp với dòng xử lý đi ra khỏi bước trùng chỉnh tự nhiệt (d) và cho nguyên liệu nạp hydrocacbon trùng chỉnh hơi trao đổi nhiệt đi qua đến bước (d).
4. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó không khí xử lý chứa trong khoảng từ 22 đến 45%mol, tốt hơn là 37%mol oxy.

5. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó bước (b) được tiến hành trong điều kiện áp suất.
6. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó quá trình tinh chế dòng khí xử lý ở bước (f) được thực hiện bằng cách metan hóa.
7. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó quá trình tinh chế dòng khí xử lý ở bước (f) được thực hiện đông lạnh.
8. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, trong đó quá trình điện phân nước được cấp năng lượng bằng năng lượng có thể tái tạo.
9. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8 để cải tạo và/hoặc làm tăng khả năng sản xuất của nhà máy khí tổng hợp amoniac hiện nay.

1/1

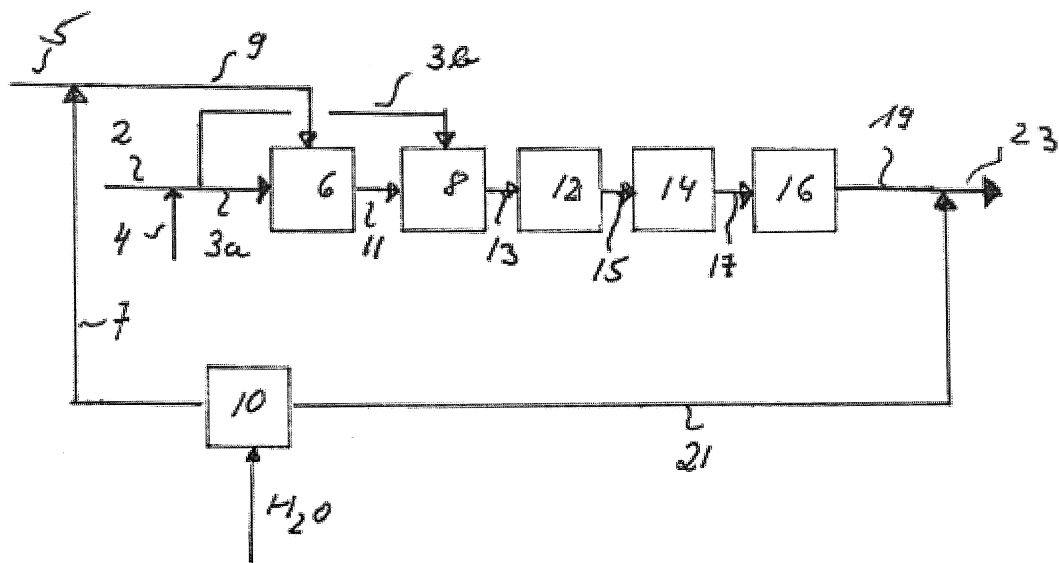


Fig. 1