(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) **1-0044374**

(51)[2019.01] **C01B 3/02**; C25B 1/04; C01B 3/48; C01C 1/04; C01B 13/02; C01B 3/38

(13) **B**

(21) 1-2020-01028
(22) 11/07/2018
(86) PCT/EP2018/068802 11/07/2018
(87) WO 2019/020376 31/01/2019
(30) PA 2017 00425 25/07/2017 DK
(45) 25/03/2025 444
(43) 26/10/2020 391A
(71) 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) 1-2020-01028

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp điều chế khí tổng hợp amoniac bằng cách kết hợp quá trình trùng chỉnh tự nhiệt (ATR) hoặc quy trình trùng chỉnh thứ cấp sử dụng oxy từ bộ phận tách không khí và điện phân nước để sản xuất khí tổng hợp amoniac. Ngoài ra, sáng chế cũng đề cập đến phương pháp tăng khả năng sản xuất của nhà máy khí tổng hợp amoniac hiện nay.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp điều chế khí tổng hợp amoniac. Cụ thể hơn là, sáng chế kết hợp quá trình tách khí, điện phân nước và oxy hóa một phần 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 thường được điều chế bằng cách cho nguyên liệu hydrocacbon của khí tự nhiên hoặc hydrocacbon bậc cao qua phản ứng trùng chỉnh hơi thu nhiệt trong thiết bị trùng chỉnh hơi dạng ống đã được đốt bằng cách tiếp xúc với chất xúc tác trùng chỉnh hơi. Khí đã được trùng chỉnh sơ cấp sau đó được cấp vào thiết bị trùng chỉnh đoạn nhiệt thứ cấp, trong đó một phần hydro và lượng hydrocacbon dư 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 quá trình phản ứng của nguyên liệu trong các phản ứng trùng chỉnh hơi trên đây và nitơ được đưa vào khí thông qua việc bổ sung không khí trong bước trùng chỉnh thứ cấp.

Nhược điểm của quy trình trùng chỉnh sơ cấp và thứ cấp là nguyên liệu nạp hydrocacbon và sử dụng nhiên liệu tương đối cao để sử dụng trong việc gia nhiệt quá trình trùng chỉnh hơi sơ cấp thu nhiệt và do đó phát ra CO_2 lớn. Sản phẩm CO_2 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).

Tuy nhiên, quá trình trùng chỉnh hơi sơ cấp và thứ cấp vẫn thường được sử dụng trong công nghiệp, cụ thể là ở nhà máy trùng chỉnh hiện nay.

ATR bao gồm việc oxy hóa một phần sử dụng oxy ở phản ứng với khí tự nhiên với CO, CO_2, H_2, H_2O 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 CO_2 phát ra có thể được giảm nhẹ.

Ở quy trình ATR, 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 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 tổn thất năng lượng.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế dựa trên sự kết hợp của quy trình ATR hoặc quy trình trùng chỉnh thứ cấp sử dụng oxy từ bộ phận tách không khí và điện phân nước để sản xuất khí tổng hợp amoniac.

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 dạng khí;

(b) tách không khí thành dòng chứa oxy riêng biệt và dòng chứa nitơ riêng biệt;

(c) điều chế dòng chứa hydro riêng biệt và dòng chứa oxy riêng biệt bằng cách điện phân nước;

(d) trùng chỉnh tự nhiệt hoặc trùng chỉnh thứ cấp ít nhất một phần nguyên liệu nạp hydrocacbon dạng khí với dòng chứa oxy thu được bằng cách tách không khí ở bước (b) và dòng chứa oxy thu được bằng cách điện phân nước ở bước (c) thành khí xử lý chứa hydro, cacbon monoxit và cacbon dioxit;

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

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

(g) tinh chế khí xử lý từ bước (f) để thu được dòng hydro tinh khiết; và

(h) đưa dòng chứa nitơ thu được bằng cách tách không khí ở bước (b) thành dòng hydro tinh khiết với lượng để cung cấp tỷ lệ mol của hydro với nitơ nằm trong khoảng 2,7-3,3 ở dòng khí hydro và nitơ hỗn hợp để thu được khí tổng hợp amoniac.

Mô tả chi tiết sáng chế

Việc tinh chế khí xử lý thu được ở bước trùng chỉnh tự nhiệt có thể được thực hiện bằng cách đưa khí đến phản ứng chuyển dịch khí nước là CO thành CO_2 để sản xuất nhiều hydro hơn và loại bỏ CO_2 bằng dung môi lỏng giàu kali cacbonat hoặc amin và do đó hấp thụ chọn lọc cacbon dioxit ở dung môi lỏng như đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này.

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 và tách không khí được sử dụng một cách thuận lợi để oxy hóa một phần ở thiết bị trùng chỉnh tự nhiệt hoặc thiết bị trùng chỉnh thứ cấp dẫn đến kích cỡ ASU giảm, là bộ phận và quy trình tốn kém và cần nhiều năng lượng. Để giảm tối đa sự tổn thất năng lượng của ASU, kích cỡ ASU có thể được làm giảm đến mức trong đó chỉ lượng nitơ thích hợp được sản xuất như được yêu cầu ở quá trình tổng hợp amoniac. Khi tỷ lệ hóa lượng pháp của hydro và nitơ để tổng hợp amoniac được sản xuất ở ATR hoặc quá trình trùng chỉnh thứ cấp và điện phân nước, kích cỡ ASU sẽ ở mức nhỏ nhất của nó và vì vậy sẽ không thông hơi nitơ dư bất kỳ.

Tuy nhiên, phụ thuộc vào tính khả dụng của năng lượng để điện phân nước và hiệu quả của quá trình điện phân nước, thiết kế của ASU có thể được thay đổi để cung cấp oxy dư, để thay thế một phần nguyên liệu hydrocacbon bằng hydro được sản xuất bằng quá trình điện phân nước.

Ưu điểm khác của sáng chế là năng lượng để vận hành bộ phận điện phân và ASU có thể là năng lượng có thể phục hồi được tạo ra bởi cối xay gió, pin mặt trời, năng lượng thủy lực hoặc các năng lượng có thể phục hồi được khác.

Vì vậy, theo phương án được ưu tiên của sáng chế, quá trình điện phân nước và tách không khí được cấp năng lượng bằng năng lượng có thể phục hồi.

Phương pháp tách không khí được sử dụng ở phương pháp theo sáng chế tốt hơn là chưng cất phân đoạn ở bộ phận tách không khí đông lạnh để cung cấp nitơ và oxy. Thêm vào đó, các phương pháp khác như tách màng, hấp phụ áp suất chuyển đổi (PSA) và hấp phụ áp suất chân không chuyển đổi (VPSA), có thể được sử dụng.

Ưu điểm của việc sử dụng quá trình tách không khí đông lạnh là một phần nitơ phân tách ở dạng lỏng. Nitơ lỏng tốt hơn là được sử dụng ở bước (g) ở bộ phận rửa nitơ để loại bỏ sản phẩm phụ metan, argon và cacbon monoxit khỏi bước trùng chỉnh.

Sau khi rửa nitơ lỏng khí tổng hợp amoniac sau đó về cơ bản sẽ không có khí trơ và tổng hợp amoniac hiệu quả hơn, trong đó khí xả có thể tránh được.

Một trong các ưu điểm chính của phương pháp theo sáng chế là hiệu quả của cụm điện phân tăng thêm đáng kể, gần 50% 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 và 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 tiết kiệm năng lượng giảm ở ASU do kích cỡ giảm của nó.

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 với ASU kết hợp với điện phân nước.

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 CO2, Nm^3/h
ATR với ASU	65506	30,3	0	79700
ATR với ASU & điện phân nước	53807	12,9	195,3	65470

Bằng quy trình theo sáng chế, khi sử dụng năng lượng 195,3 MW để điện phân nước có hiệu năng 50%, lượng tiết kiệm khí tự nhiên là 129 MW (LHV=39771 KJ/Nm^3) và năng lượng 12,9 MW cho ASU. Hiệu năng tổng thể của quá trình điện phân nước sau đó tăng trong khoảng từ 50% đến 72,6%. Nghĩa là tăng gần 50%.

Vì mức sử dụng khí tự nhiên được giảm đi 22% CO_2 phát ra đã được giảm tương ứng.

Khi được sử dụng trong việc sửa chữa hoặc để tăng khả năng của nhà máy khí tổng hợp amoniac dựa trên quá trình trùng chỉnh sơ cấp và thứ cấp hoặc ATR, phương pháp theo sáng chế đề xuất thêm ưu điểm của việc sử dụng nguyên liệu nạp hydrocacbon đặc biệt giảm và kết quả của nó là sản xuất CO_2. Như đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này, CO_2 phải được loại bỏ khỏi khí tổng hợp amoniac ở quy trình ngược dòng bằng khí chua rửa với amin hoặc dung dịch kali cacbonat. Quy trình đó tốn kém và việc làm giảm lượng CO_2 ở khí tổng hợp amoniac thô làm giảm chi phí tổng thể quy trình.

Yêu cầu bảo hộ

1. Phương pháp điều chế khí tổng hợp amoniac bao gồm các bước:

(a) cung cấp nguyên liệu nạp hydrocacbon dạng khí;

(b) tách không khí thành dòng chứa oxy riêng biệt và dòng chứa nitơ riêng biệt;

(c) điều chế dòng chứa hydro riêng biệt và dòng chứa oxy riêng biệt bằng cách điện phân nước;

(d) trùng chỉnh tự nhiệt hoặc thứ cấp ít nhất một phần nguyên liệu nạp hydrocacbon dạng khí với dòng chứa oxy thu được bằng cách tách không khí ở bước (b) và dòng chứa oxy thu được bằng cách điện phân nước ở bước (c) thành khí xử lý chứa hydro, cacbon monoxit và cacbon dioxit;

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

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

(g) tinh chế khí xử lý từ bước (f) để thu được dòng hydro tinh khiết; và

(h) đưa dòng chứa nitơ thu được bằng cách tách không khí ở bước (b) vào dòng hydro tinh khiết với lượng để cung cấp tỷ lệ mol của hydro với nitơ nằm trong khoảng 2,7-3,3 ở dòng khí hydro và nitơ hỗn hợp để thu được khí tổng hợp amoniac.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó quá trình tách không khí ở bước (b) và điện phân nước được cấp năng lượng bằng năng lượng có thể phục hồi được.

3. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó dòng hydro tinh khiết ở bước (g) thu được bằng cách rửa nitơ lỏng.

4. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó quá trình tách không khí ở bước (b) được thực hiện bằng cách tách đông lạnh.

5. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó ít nhất một phần dòng chứa hydro từ bước (c) được bổ sung vào dòng hydro tinh khiết ở bước (h).

6. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5 để sửa chữa và/hoặc làm tăng khả năng sản xuất của nhà máy khí tổng hợp amoniac dựa trên quá trình trùng chỉnh thứ cấp hoặc quá trình trùng chỉnh tự nhiệt (ATR) hiện nay.