



(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)



1-0040287

(51)<sup>2019.01</sup> C01C 1/04; C01B 3/38; C25B 1/04;  
C07C 29/151; C01B 3/02; C01C 1/02

(13) B

(21) 1-2020-00719

(22) 20/07/2018

(86) PCT/EP2018/069793 20/07/2018

(87) W0 2019/020522 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; PA 2018 00345 06/07/2018 DK; PA 2018 00351 06/07/2018 DK;  
PA 2018 00352 06/07/2018 DK

(45) 25/06/2024 435

(43) 25/05/2020 386

(73) HALDOR TOPSØE A/S (DK)

Haldor Topsøes Allé 1, 2800 Kgs. Lyngby, Denmark

(72) HAN, Pat A. (DK).

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

(54) QUY TRÌNH ĐỒNG SẢN XUẤT METANOL VÀ AMONIAC

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình đồng sản xuất metanol và amoniac dựa trên sự trùng  
chính hơi sơ cấp nguyên liệu hydrocacbon và trùng chính thứ cấp đoạn nhiệt với khí đã  
được làm giàu oxy từ sự điện phân của nước.

### **Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập**

Sáng chế đề cập đến quy trình đồng sản xuất metanol và amoniac. Cụ thể hơn, sáng chế dựa trên sự điện phân của nước và trùng chỉnh hơi đối với nguyên liệu hydrocacbon dạng khí để điều chế khí tổng hợp chứa cacbon oxit, hydro và nitơ, mà trong giai đoạn xử lý thứ nhất được cho qua quá trình tổng hợp metanol và trong giai đoạn xử lý thứ hai được cho qua quá trình tổng hợp amoniac.

### **Tình trạng kỹ thuật của sáng chế**

Trong quy trình metanol thông thường, khí tổng hợp thường được điều chế trong quy trình được gọi là quy trình trùng chỉnh hai bước. Trong quy trình trùng chỉnh hai bước, nguyên liệu hydrocacbon đã được tách lưu huỳnh, thường là khí tự nhiên, được trùng chỉnh sơ cấp trong thiết bị trùng chỉnh metan hơi sơ cấp đã được đốt (SMR) và tiếp theo trong thiết bị trùng chỉnh hơi thứ cấp đoạn nhiệt nhờ sự oxy hóa một phần hydro và các hydrocacbon và trùng chỉnh hơi đoạn nhiệt lượng hydrocacbon còn dư từ bước oxy hóa một phần. Thiết bị trùng chỉnh thứ cấp đoạn nhiệt được vận hành với oxy gần như tinh khiết để sử dụng trong bước oxy hóa một phần. Oxy gần như tinh khiết thường được cấp từ bộ tách không khí (Air Separation Unit - ASU).

Theo cách khác, đối với quy trình trùng chỉnh hai bước, SMR độc lập hoặc trùng chỉnh tự cung nhiệt độc lập có thể được sử dụng để điều chế khí tổng hợp.

Dù là sử dụng SMR độc lập, trùng chỉnh hai bước, hay ATR độc lập, khí sản phẩm sẽ chứa hydro, cacbon monoxit, và cacbon dioxit cũng như các thành phần khác mà thường bao gồm metan và hơi.

Khí tổng hợp amoniac thường được điều chế bằng cách cho nguyên liệu hydrocacbon của khí tự nhiên hoặc các hydrocacbon cao hơn 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. Sau đó, khí đã được trùng chỉnh sơ cấp được cấp vào thiết bị trùng chỉnh thứ cấp đoạn nhiệt, trong đó một phần hydro và lượng hydrocacbon dư trong khí đã được trùng chỉnh sơ cấp được oxy hóa một phần bằng khí xử lý đã được làm giàu oxy trong sự có mặt của 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 thành trong quá trình phản ứng của nguyên liệu trong các phản ứng trùng chính hơi trên đây và nitơ được đưa vào khí này thông qua việc bổ sung không khí trong bước trùng chính thứ cấp.

Gần đây, việc kết hợp quá trình điện phân của nước để sản xuất hydro và tách khí để sản xuất nitơ đã được dự tính để điều chế khí tổng hợp amoniac. Hydro và nitơ được sản xuất theo cách như vậy được kết hợp theo tỷ lệ tỷ lệ lượng để tạo thành khí tổng hợp để sản xuất amoniac. Tuy nhiên, vấn đề của việc kết hợp quá trình điện phân và tách khí là ở chỗ oxy được sản xuất dưới dạng sản phẩm phụ trong cả bước điện phân và tách khí, mà không có ứng dụng trong quá trình tổng hợp amoniac, và có thể được coi là sự tổn hao năng lượng.

Các quy trình hiện nay để đồng sản xuất metanol và amoniac nhìn chung liên quan đến các quy trình song song trong đó phản trùng chính thông thường được sử dụng để tạo ra khí tổng hợp mà được phân chia thành các dòng song song riêng rẽ, một trong số các dòng này được sử dụng để tổng hợp metanol và dòng khác để tổng hợp amoniac. Quy trình đồng sản xuất metanol và amoniac cũng có thể được tiến hành lần lượt hoặc theo chuỗi, trong đó khí tổng hợp được sản xuất trong phản trùng chính trước tiên được biến đổi thành metanol và khí chưa phản ứng chứa cacbon oxit và hydro sau đó được sử dụng để tổng hợp amoniac. Bước chuyển dịch nước khí và/hoặc bước loại bỏ cacbon dioxit của dòng khí tổng hợp được yêu cầu tùy thuộc vào tỷ lệ mong muốn của sản phẩm metanol so với sản phẩm amoniac, do đó liên quan đến việc giải phóng CO<sub>2</sub> vào khí quyển và việc đầu tư các thiết bị phức tạp và đắt tiền để tiến hành sự biến đổi chuyển dịch và loại bỏ cacbon dioxit.

Sáng chế dựa trên sự kết hợp trùng chính hơi sơ cấp và thứ cấp sử dụng oxy từ sự điện phân của nước trong sự oxy hóa một phần của nguyên liệu hydrocacbon trong quy trình trùng chính hơi thứ cấp. Hydro từ sự điện phân được sử dụng để điều chỉnh tỷ lệ mol hydro/nitơ trong khí ra từ quá trình tổng hợp metanol để tạo ra khí tổng hợp amoniac xấp xỉ tỷ lệ tỷ lệ cần để sản xuất amoniac, cũng như sản xuất khí tổng hợp bổ sung.

So với các phương pháp đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật sử dụng sự điện phân của nước để sản xuất hydro và tách khí để sản xuất nitơ, sản phẩm oxy từ sự điện phân của

nước được sử dụng có lợi cho quá trình oxy hóa một phần trong thiết bị trùng chỉnh thứ cấp vì vậy tránh được việc sử dụng ASU đắt tiền và tổn năng lượng trong phương pháp theo sáng chế.

### **Bản chất kỹ thuật của sáng chế**

Do đó, sáng chế đề cập đến quy trình đồng sản xuất metanol và amoniac bao gồm các bước:

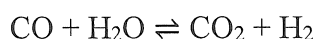
- (a) cung cấp nguyên liệu hydrocacbon;
- (b) điều chế dòng hydro riêng rẽ và dòng oxy riêng rẽ bằng sự điện phân của nước;
- (c) trùng chỉnh hơi sơ cấp nguyên liệu hydrocacbon được cung cấp trong bước (a) thành khí đã được trùng chỉnh hơi sơ cấp;
- (d) cung cấp khí xử lý để sử dụng trong bước trùng chỉnh thứ cấp bằng cách làm giàu không khí khí quyển bằng dòng oxy riêng rẽ từ bước (b);
- (e) trùng chỉnh thứ cấp khí đã được trùng chỉnh hơi sơ cấp từ bước (c) bằng khí đã được làm giàu oxy thành dòng khí xử lý chứa hydro, nitơ, cacbon oxit;
- (f) đưa ít nhất một phần dòng hydro riêng rẽ từ bước (b) vào dòng khí xử lý thu được trong bước (e) hoặc tùy ý vào dòng khí xử lý sau bước chuyển dịch và/hoặc loại bỏ cacbon dioxit;
- (g) biến đổi theo cách có xúc tác cacbon oxit và một phần hydro chứa trong dòng khí xử lý trong giai đoạn tổng hợp metanol một lần và rút dòng ra chứa metanol và khí ra chứa cacbon oxit chưa được biến đổi, hydro và nitơ;
- (h) tinh chế khí ra từ bước (g) và thu được khí tổng hợp amoniac chứa hydro và nitơ; và
- (i) biến đổi theo cách có xúc tác nitơ và hydro của khí tổng hợp amoniac trong giai đoạn tổng hợp amoniac và rút dòng ra chứa amoniac.

### **Mô tả chi tiết sáng chế**

Sự tổng hợp metanol trong sự vắng mặt của cacbon dioxit được điều khiển bởi phản ứng  $\text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$ . Trong sự có mặt của cacbon dioxit, metanol mặt khác cũng được tạo ra theo phản ứng  $\text{CO}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ . Rõ ràng từ phản ứng

tổng hợp metanol sau, tỷ lệ mol của CO/CO<sub>2</sub> trong khí tổng hợp để tổng hợp metanol càng thấp thì cần lượng hydro càng lớn.

Do đó, theo một phương án của sáng chế, lượng hydro trong khí xử lý được làm tăng bằng cách cho ít nhất một phần dòng khí xử lý thu được trong bước (e) qua một hoặc nhiều phản ứng chuyển dịch nước khí, trong đó cacbon monoxit được cho phản ứng với cacbon dioxit và hydro theo phản ứng:



Một cách lý tưởng, khí xử lý để tổng hợp metanol là khí chứa tỷ lệ mol CO/CO<sub>2</sub> cao nhất có thể.

Do đó, theo phương án khác của sáng chế, ít nhất một phần cacbon dioxit được loại bỏ khỏi dòng khí xử lý thu được trong bước (e) hoặc dòng khí xử lý đã được chuyển dịch nước khí.

Việc loại bỏ cacbon dioxit có thể được thực hiện bằng phương pháp vật lý hoặc hóa học đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này.

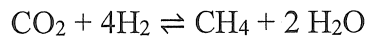
Giai đoạn tổng hợp metanol tốt hơn nếu được tiến hành bằng phương pháp thông thường bằng cách cho khí xử lý ở áp suất và nhiệt độ cao, như 60-150 bar và 150-300°C qua ít nhất một thiết bị phản ứng metanol chứa ít nhất một tầng cố định của chất xúc tác metanol. Thiết bị phản ứng metanol được đặc biệt ưu tiên là thiết bị phản ứng tầng cố định được làm nguội bằng chất làm nguội thích hợp như nước sôi, ví dụ, thiết bị phản ứng nước sôi (BWR).

Để tạo ra áp suất tổng hợp metanol yêu cầu, khí xử lý được nén bằng máy nén được sắp xếp ở trước ít nhất một thiết bị phản ứng metanol.

Do đó, sáng chế có thể vận hành phần tổng hợp metanol và amoniac ở áp suất vận hành tương tự, ví dụ 130 bar, điều này ngụ ý rằng khí xử lý chỉ cần được nén đến áp suất tổng hợp trước bước tổng hợp metanol và không cần nén tiếp sau khi tổng hợp metanol. Dòng khí hydro từ quá trình điện phân nước được đưa vào phần hút của máy nén khí xử lý trước thiết bị phản ứng metanol với lượng để tạo ra tỷ lệ mol của hydro so với nitơ bằng 2,7-3,3 trong dòng khí ra từ quá trình tổng hợp metanol.

Trước khi dòng khí ra được đưa vào vòng tổng hợp amoniac, dòng khí ra tốt hơn nếu được tinh chế bằng cách loại bỏ lượng cacbon monoxit và cacbon dioxit còn lại, tốt

hơn nếu bằng cách metan hóa theo các phản ứng:



Bước tinh chế cũng có thể được dựa trên các phương pháp làm lạnh, như quy trình gọi là hộp lạnh, quá trình này cũng có thể được sử dụng để điều chỉnh tỷ lệ mol  $\text{N}_2/\text{H}_2$  bằng cách loại bỏ  $\text{N}_2$  dư.

Ưu điểm của quy trình theo sáng chế là ở chỗ sự tiêu thụ nguyên liệu hydrocacbon (khí tự nhiên) và khí xử lý gần như ít hơn và phát thải  $\text{CO}_2$  ít hơn trong khí thải từ quá trình đốt cháy của thiết bị trùng chỉnh hơi sơ cấp với cùng năng suất của metanol và năng suất amoniac cao hơn so với quy trình thông thường không có sự điện phân như được tóm tắt trong Bảng so sánh dưới đây.

Bảng so sánh

| Công nghệ điều chế khí tổng hợp | Sự tiêu thụ nguồn khí tự nhiên ( $\text{Nm}^3/\text{giờ}$ ) | Sự tiêu thụ nhiên liệu khí tự nhiên ( $\text{Nm}^3/\text{giờ}$ ) | Sự tiêu thụ không khí ( $\text{Nm}^3/\text{giờ}$ ) | Sự sản xuất $\text{CH}_3\text{OH}$ (MTPD) | Sự sản xuất $\text{NH}_3$ (MTPD) | Công suất điện phân (MW) | $\text{CO}_2$ trong khí thải ( $\text{Nm}^3/\text{giờ}$ ) |
|---------------------------------|-------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------|--------------------------|-----------------------------------------------------------|
| Công nghệ đã biết               | 45330                                                       | 15392                                                            | 22387                                              | 1350                                      | 415                              | 0                        | 23104                                                     |
| Theo sáng chế                   | 43607                                                       | 11531                                                            | 20328                                              | 1350                                      | 459                              | 74                       | 17348                                                     |

Hiệu quả điện phân là 60%

## YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình đồng sản xuất metanol và amoniac bao gồm các bước:

- (a) cung cấp nguyên liệu hydrocacbon;
- (b) điều chế dòng hydro riêng rẽ và dòng oxy riêng rẽ bằng sự điện phân của nước;
- (c) trùng chỉnh hơi sơ cấp nguyên liệu hydrocacbon được cung cấp trong bước (a) thành khí đã được trùng chỉnh hơi sơ cấp;
- (d) cung cấp khí xử lý để sử dụng trong bước trùng chỉnh thứ cấp bằng cách làm giàu không khí khí quyển bằng dòng oxy riêng rẽ từ bước (b);
- (e) trùng chỉnh thứ cấp khí đã được trùng chỉnh hơi sơ cấp từ bước (c) bằng khí đã được làm giàu oxy thành dòng khí xử lý chứa hydro, nitơ, cacbon oxit;
- (f) đưa ít nhất một phần dòng hydro riêng rẽ từ bước (b) vào dòng khí xử lý thu được trong bước (e) hoặc tùy ý vào dòng khí xử lý sau bước chuyển dịch và/hoặc loại bỏ cacbon dioxit;
- (g) biến đổi theo cách có xúc tác cacbon oxit và một phần hydro chứa trong dòng khí xử lý trong giai đoạn tổng hợp metanol một lần và rút dòng ra chứa metanol và khí ra chứa cacbon oxit chưa được biến đổi, hydro và nitơ, trong đó hydro điều chế được bằng cách điện phân nước được đưa vào dòng khí xử lý trong bước (f), trước quá trình tổng hợp metanol, bằng cách đưa hydro vào phần hút của máy nén khí xử lý với lượng để điều chỉnh tỷ lệ mol của hydro/nitơ trong dòng khí ra ở tỷ lệ tỷ lượng bằng 2,7-3,3 cần để sản xuất amoniac;
- (h) tinh chế khí ra từ bước (g) và thu được khí tổng hợp amoniac chứa hydro và nitơ; và
- (i) biến đổi theo cách có xúc tác nitơ và hydro của khí tổng hợp amoniac trong giai đoạn tổng hợp amoniac và rút dòng ra chứa amoniac.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó ít nhất một phần dòng khí xử lý từ bước (e) được cho qua một hoặc nhiều phản ứng chuyển dịch nước khí.

3. Quy trình theo điểm 1, trong đó ít nhất một phần dòng khí xử lý từ bước (e) được cho

qua bước loại bỏ cacbon dioxit.

4. Quy trình theo điểm 1, trong đó bước tinh chế khí ra trong bước (h) bao gồm quá trình metan hóa.
5. Quy trình theo điểm 1, trong đó bước tinh chế khí ra trong bước (h) bao gồm quy trình làm lạnh.
6. Quy trình theo điểm 1, trong đó sự điện phân của nước ở bước (b) được cấp năng lượng bởi năng lượng tái sinh.