



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0040289

(51)^{2019.01} C01B 3/38; C10K 3/06; C07C 29/151; (13) B
C01B 13/02

(21) 1-2020-00874

(22) 20/07/2018

(86) PCT/EP2018/069776 20/07/2018

(87) WO 2019/020513 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 00351 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) AASBERG-PETERSEN, Kim (DK); HAN, Pat A. (DK).

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

(54) PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ KHÍ TỔNG HỢP

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp điều chế khí tổng hợp trên cơ sở kết hợp quy trình ATR hoặc oxy hóa một phần nguyên liệu hydrocacbon sử dụng oxy từ điện phân nước và thiết bị tách không khí để sản xuất khí tổng hợp.

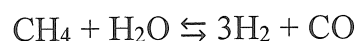
Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến việc điều chế khí tổng hợp. Cụ thể, sáng chế kết hợp tách không khí, điện phân nước và oxy hóa một phần nguyên liệu hydrocacbon trong điều chế khí tổng hợp chứa hydro và cacbon oxit.

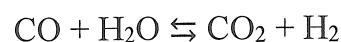
Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Sản xuất khí tổng hợp, ví dụ, để sản xuất metanol bằng nguyên liệu khí thiên nhiên, thường được thực hiện bằng cách trùng chỉnh bằng hơi.

Phản ứng chính của trùng chỉnh bằng hơi là (dùng cho metan):



Các phản ứng tương tự xảy ra đối với các hydrocacbon khác. Trùng chỉnh bằng hơi thường kèm theo phản ứng dịch chuyển nước-khí:



Trùng chỉnh bằng hơi có thể được thực hiện, ví dụ, bằng cách kết hợp thiết bị trùng chỉnh dạng ống (còn gọi là thiết bị trùng chỉnh metan bằng hơi, SMR) và trùng chỉnh tự cấp nhiệt (ATR), còn gọi là trùng chỉnh sơ cấp và thứ cấp hoặc trùng chỉnh hai bước. Theo cách khác, SMR độc lập hoặc ATR độc lập có thể được sử dụng để điều chế khí tổng hợp.

Các bộ phận chính của thiết bị phản ứng ATR là mỏ đốt, buồng đốt, và tầng xúc tác chứa trong vỏ áp suất có lớp lót chịu lửa. Trong thiết bị phản ứng ATR, oxy hóa một phần hoặc đốt cháy nguyên liệu hydrocacbon bằng lượng oxy dưới ngưỡng hóa học lượng pháp tiếp theo là trùng chỉnh bằng hơi dòng nguyên liệu hydrocacbon đã được đốt cháy một phần trong tầng cố định xúc tác trùng chỉnh bằng hơi. Trùng chỉnh bằng hơi cũng xảy ra ở mức độ nhất định trong buồng đốt do nhiệt độ cao. Phản ứng trùng chỉnh bằng hơi đi kèm với phản ứng dịch chuyển nước-khí. Điển hình là, khí này ở hoặc gần mức cân bằng tại đầu ra của thiết bị phản ứng ATR liên quan đến trùng chỉnh bằng hơi và các phản ứng dịch chuyển nước-khí. Nhiệt độ của khí xả thường nằm trong khoảng từ 850 đến 1100°C. Chi tiết hơn về ATR và phần mô tả đầy đủ có thể được tìm

thấy trong lĩnh vực này như “Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 152, “synthetic gas production for FT synthesis”; Chapter 4, p.258-352, 2004”. Trong tài liệu tham khảo này, thông tin bổ sung có thể được tìm thấy liên quan đến trùng chỉnh bằng hơi (SMR) và trùng chỉnh hai bước.

Bất kể SMR độc lập, trùng chỉnh hai bước, hoặc ATR độc lập được sử dụng, khí sản phẩm sẽ bao gồm hydro, cacbon monoxit, và cacbon dioxit cũng như các thành phần khác thường bao gồm metan và hơi.

Cách khác để sản xuất khí tổng hợp là bằng cách oxy hóa một phần riêng rẽ còn gọi là POX. Các bộ phận chính của thiết bị phản ứng POX là mỏ đốt và buồng đốt chứa trong vỏ áp suất có lớp lót chịu lửa. Trong thiết bị phản ứng POX, oxy hóa một phần hoặc đốt cháy nguyên liệu hydrocacbon bằng lượng oxy dưới ngưỡng hóa học lượng pháp xảy ra. Trùng chỉnh bằng hơi nhất định cũng xảy ra và phản ứng dịch chuyển nước-khí là hoạt động. Nhiệt độ xả từ thiết bị phản ứng thường nằm trong khoảng từ 1100 đến 1500°C. Sự hình thành muối nhất định có thể xảy ra trong thiết bị phản ứng và muối này có thể cần được loại bỏ phía sau thiết bị phản ứng POX.

Tốt hơn nếu khí tổng hợp metanol có thành phần tương ứng với cái gọi là môđun ($M = (H_2 - CO_2) / (CO + CO_2)$) nằm trong khoảng từ 1,90 đến 2,20 hoặc tốt hơn là lớn hơn 2 một chút (ví dụ, nằm trong khoảng từ 2,00 đến 2,10).

Trùng chỉnh bằng hơi trong SMR thường dẫn đến môđun cao hơn, tức là dư hydro, trong khi trùng chỉnh hai bước có thể tạo ra môđun mong muốn. Trong trùng chỉnh hai bước, nhiệt độ xả của thiết bị trùng chỉnh bằng hơi thường được điều chỉnh sao cho môđun mong muốn được thu tại đầu ra của ATR. Đối với ATR độc lập, môđun trong khí xả ATR thường thấp hơn mong muốn khi khí tổng hợp được sử dụng để sản xuất metanol. Ví dụ, mức này có thể được điều chỉnh bằng cách loại bỏ cacbon dioxit hoặc bằng cách thu hồi hydro từ khí xả từ vòng tổng hợp metanol. Trong cả hai trường hợp, hiệu quả vòng metanol là thấp hơn so với hiệu quả thu được bằng cách trùng chỉnh hai bước.

Trong trùng chỉnh hai bước, thiết bị trùng chỉnh metan bằng hơi (SMR) phải lớn và cần lượng nhiệt đáng kể để thực hiện phản ứng trùng chỉnh bằng hơi thu nhiệt. Do đó, mong muốn rằng kích thước và chế độ làm việc của thiết bị trùng chỉnh bằng hơi có thể được làm giảm. Hơn thế nữa, ATR trong sơ đồ trùng chỉnh hai bước cần đến oxy.

Hiện nay, oxy thường được sản xuất trong thiết bị tách không khí làm lạnh sâu (ASU). Kích thước và chi phí của ASU này là lớn. Nếu một phần hoặc toàn bộ oxy có thể sản xuất được bằng các phương pháp khác, thì đây có thể là điều mong muốn.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do đó, sáng chế đề xuất phương pháp điều chế khí tổng hợp bao gồm các bước:

- (a) tách không khí thành dòng chứa oxy riêng biệt và thành dòng chứa nitơ riêng biệt;
- (b) điều chế dòng chứa hydro riêng biệt và dòng chứa oxy riêng biệt bằng cách điện phân nước và/hoặc hơi;
- (c1) oxy hóa một phần hoặc trùng chỉnh tự cấp nhiệt ít nhất một phần nguyên liệu hydrocarbon với ít nhất một phần dòng chứa oxy thu được bằng cách tách không khí trong bước (a) và ít nhất một phần dòng chứa oxy thu được bằng cách điện phân nước trong bước (b) thành khí quá trình (khí công nghệ) bao gồm hydro, cacbon monoxit và cacbon dioxit; hoặc
- (c2) khí hóa than hoặc sinh khối với nước và ít nhất một phần dòng chứa oxy thu được bằng cách tách không khí trong bước (a) và ít nhất một phần dòng chứa oxy thu được bằng cách điện phân nước trong bước (b) thành khí quá trình (khí công nghệ) bao gồm hydro, cacbon monoxit và cacbon dioxit; và
- (d) đưa ít nhất một phần dòng chứa hydro riêng biệt từ bước (b) vào khí quá trình từ bước (c1) hoặc (c2).

Mô tả chi tiết sáng chế

Phương pháp tách không khí được sử dụng trong phương pháp theo sáng chế tốt hơn là cất phân đoạn trong thiết bị tách không khí làm lạnh sâu tạo ra một phần oxy để sử dụng trong bước (c1) hoặc (c2). Theo cách khác, các phương pháp khác như tách bằng màng, hấp phụ thay đổi áp suất (PSA) và hấp phụ thay đổi áp suất chân không (VPSA) có thể được sử dụng.

Cách khác để oxy hóa một phần hoặc trùng chỉnh tự cấp nhiệt ít nhất một phần nguyên liệu hydrocarbon, khí quá trình chứa hydro, cacbon monoxit và cacbon dioxit có thể được sản xuất bằng cách khí hóa nguyên liệu cacbon rắn, tốt hơn là than hoặc sinh khối, bằng cách sử dụng dòng oxy được tạo ra trong bước tách không khí cùng với oxy từ bước điện phân nước và/hoặc hơi.

Theo một phương án của sáng chế, nguyên liệu hydrocacbon trong bước (c1) được trùng chỉnh bằng hơi một phần trong thiết bị trùng chỉnh sơ cấp (SMR) phía trước thiết bị trùng chỉnh tự cấp nhiệt.

Theo một phương án sử dụng nguyên liệu hydrocacbon, thiết bị điện phân được vận hành sao cho toàn bộ hydro sản xuất được trong thiết bị này được thêm trong bước (d) vào khí quá trình từ bước (c1) và mô đun của hỗn hợp thu được gồm hydro này và khí quá trình từ bước (c1) nằm trong khoảng từ 1,9 đến 2,2 hoặc tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2 đến 2,1.

Theo phương án này, lượng nhất định hoặc tốt hơn là toàn bộ oxy từ thiết bị điện phân được thêm vào thiết bị trùng chỉnh tự cấp nhiệt trong bước (c1).

Ngoài ra, ATR có thể được bổ sung bởi thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt được bố trí nối tiếp hoặc song song với ATR.

Thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt theo cách khác được gọi là thiết bị trùng chỉnh gia nhiệt bằng khí và trùng chỉnh trao đổi nhiệt có thể được gọi là trùng chỉnh gia nhiệt bằng khí.

Trong sơ đồ nối tiếp, một phần hoặc toàn bộ nguyên liệu hydrocacbon được dẫn hướng đến thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt trong đó trùng chỉnh bằng hơi xảy ra. Phần còn lại của nguyên liệu hydrocacbon có thể đi vòng qua thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt và được đưa vào thiết bị trùng chỉnh tự cấp nhiệt.

Do đó, theo một phương án của sáng chế, phương pháp bao gồm bước bổ sung là trùng chỉnh bằng hơi một phần hoặc toàn bộ nguyên liệu hydrocacbon trong tương quan truyền nhiệt gián tiếp với một phần hoặc toàn bộ dòng quá trình rời khỏi bước trùng chỉnh tự cấp nhiệt (c1).

Điển hình là, khí rời khỏi thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt nối tiếp sẽ ở hoặc gần với mức cân bằng ở nhiệt độ 650-800°C. Khí xả từ thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt nối tiếp tiếp theo được dẫn hướng đến ATR cùng với bất kỳ nguyên liệu hydrocacbon nào mà không được trùng chỉnh bằng hơi trong thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt. Một phần hoặc toàn bộ khí xả từ ATR được sử dụng dưới dạng nguồn nhiệt trong thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt bằng cách trao đổi nhiệt để thực hiện phản ứng trùng chỉnh bằng hơi thu nhiệt.

Trong sơ đồ song song về trùng chỉnh trao đổi nhiệt, một phần nguyên liệu hydrocacbon được dẫn hướng đến ATR và nguyên liệu hydrocacbon còn lại và/hoặc nguyên liệu hydrocacbon thứ hai được dẫn hướng đến thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt.

Các nguyên liệu cấp cho ATR và cấp cho thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt có thể có thành phần khác nhau, ví dụ tỷ lệ hơi-cacbon khác nhau.

Trong thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt trong sơ đồ song song, trùng chỉnh bằng hơi xảy ra. Một phần hoặc toàn bộ khí xả từ ATR được sử dụng dưới dạng nguồn nhiệt trong thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt bằng cách trao đổi nhiệt để thực hiện phản ứng trùng chỉnh bằng hơi thu nhiệt.

Khí rời khỏi chất xúc tác trong thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt có thể tùy ý được trộn với một phần hoặc toàn bộ khí xả từ ATR trước khi khí xả này được sử dụng dưới dạng nguồn nhiệt. Theo cách khác, khí xả từ thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt và khí xả từ ATR có thể được trộn phía sau thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt.

Do đó, theo phương án khác của sáng chế, phương pháp bao gồm bước bổ sung là trùng chỉnh bằng hơi một phần nguyên liệu hydrocacbon và/hoặc nguyên liệu hydrocacbon thứ hai trong tương quan truyền nhiệt gián tiếp với một phần hoặc toàn bộ dòng quá trình rời khỏi bước trùng chỉnh tự cấp nhiệt (c1) và trộn khí quá trình đã được trùng chỉnh bằng hơi trao đổi nhiệt với khí quá trình đã được trùng chỉnh bằng tự cấp nhiệt.

Cũng có thể không trộn hai khí này tùy theo ứng dụng cuối của khí tổng hợp.

Bất kể sơ đồ song song hoặc nối tiếp của thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt được sử dụng, các thông số vận hành và kiểu dáng thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt có thể được điều chỉnh về nguyên tắc tạo ra môđun M có giá trị mong muốn nằm trong khoảng từ 1,9 đến 2,2 hoặc tốt hơn là 2,0 đến 2,1, cụ thể khi sử dụng khí tổng hợp để điều chế metanol.

Tuy nhiên, kích thước của thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt có thể khiến cho giải pháp như vậy trở nên không kinh tế. Trong trường hợp như vậy, việc sử dụng hydro từ điện phân như được mô tả trên đây có thể có lợi. Điều này cho phép sử dụng thiết bị phản ứng trùng chỉnh trao đổi nhiệt có kích thước nhỏ hơn.

Lượng hydro có thể được điều chỉnh sao cho khi hydro được trộn với khí quá

trình được tạo ra bởi các bước trùng chỉnh, giá trị M mong muốn (nằm trong khoảng từ 1,90 đến 2,20 hoặc tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2,00 đến 2,10) là đạt được.

Môđun có thể còn được điều chỉnh đến giá trị mong muốn bằng cách thêm cacbon dioxit cơ bản tinh khiết vào nguyên liệu hydrocacbon và/hoặc vào khí tổng hợp, và/hoặc phía trước thiết bị trùng chỉnh tự cấp nhiệt.

Do đó, theo một phương án của sáng chế, trong đó cacbon dioxit cơ bản tinh khiết được thêm vào nguyên liệu hydrocacbon phía trước trùng chỉnh tự cấp nhiệt.

Điện phân đồng thời tạo ra oxy, chất này được cấp liệu cho ATR hoặc POX. Điều này làm giảm kích thước của nguồn oxy thứ cấp, ví dụ, dưới dạng thiết bị tách không khí (ASU).

Nếu điện năng dùng cho điện phân được cấp (ít nhất một phần) bởi các nguồn ổn định, thì mức phát thải CO₂ từ nhà máy/đơn vị sản phẩm sản xuất được là giảm.

Trong tất cả các trường hợp trên đây, nguyên liệu trước hết có thể được cho qua các bước tinh chế (bao gồm loại lưu huỳnh) và trùng chỉnh sơ bộ đoạn nhiệt.

Tốt hơn nếu nguyên liệu hydrocacbon bao gồm khí thiên nhiên, metan, LNG, naphta hoặc các hỗn hợp của chúng dưới dạng thông thường hoặc được trùng chỉnh sơ bộ và/hoặc được loại lưu huỳnh.

Nguyên liệu hydrocacbon có thể còn bao gồm hydro và/hoặc hơi cũng như các thành phần khác.

Sáng chế có thể còn được sử dụng để sản xuất khí tổng hợp cho các ứng dụng khác khi cần gia tăng nồng độ hydro trong khí nguyên liệu và khi một phần oxy cần cho sản xuất khí tổng hợp là được sản xuất một cách hợp lý bằng cách điện phân.

Điện phân có thể được thực hiện bằng các phương pháp đã biết trong lĩnh vực này như bằng điện phân trên cơ sở oxit rắn hoặc điện phân bằng tế bào kiềm hoặc tế bào polyme (PEM).

Ví dụ thực hiện sáng chế

So sánh giữa ATR thông thường và ATR + điện phân theo sáng chế

Bảng so sánh

	ATR	ATR+điện phân
T đầu vào ATR [°C] (nguyên liệu)	625	625
T đầu vào ATR (chất oxy hóa)	240	240
T đầu ra ATR [°C]	1050	1050
P đầu vào ATR [kg/cm ² g]	31	31
Dòng đầu ra ATR [Nm ³ /h]	93934	90667
Nguyên liệu cho ATR		
H ₂ [Nm ³ /h]	3345	3228
CO ₂ [Nm ³ /h]	698	673
CH ₄ [Nm ³ /h]	24103	23265
CO [Nm ³ /h]	16	15
H ₂ O [Nm ³ /h]	18442	17801
Chất oxy hóa cho ATR		
H ₂ O [Nm ³ /h]	131	127
N ₂ [Nm ³ /h]	278	268
O ₂ [Nm ³ /h]	13601	13128
Sản phẩm điện phân		
H ₂ [Nm ³ /h]*	0	2434

O2 [Nm ³ /h]**	0	1217
Oxy từ ASU		
O2 [Nm ³ /h]	13601	11911
Khí sản phẩm		
H2 [Nm ³ /h]	49874	50573
CO2 [Nm ³ /h]	4047	3907
CH4 [Nm ³ /h]	643	621
CO [Nm ³ /h]	20127	19427
H2O [Nm ³ /h]	18965	18306
N2 [Nm ³ /h]	278	268
Môđun	1,90	2,00

* Được bao gồm trong khí sản phẩm

** Được bao gồm trong chất oxy hóa cho ATR

Như thấy rõ từ Bảng so sánh trên đây, dòng vào và ra từ ATR là ít hơn khi áp dụng điện phân. Tức là, thiết bị phản ứng ATR là nhỏ hơn trong phương pháp theo sáng chế. Điều tương tự cũng đúng cho ASU.

Ưu điểm khác của phương pháp theo sáng chế là ở chỗ lượng nguyên liệu cần cho ATR là ít hơn và môđun của khí tổng hợp được cải thiện nếu khí tổng hợp được sử dụng để sản xuất metanol trong phương pháp theo sáng chế.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp điều chế khí để tổng hợp metanol bao gồm các bước:
 - (a) tách không khí thành dòng chứa oxy riêng biệt và thành dòng chứa nitơ riêng biệt;
 - (b) điều chế dòng chứa hydro riêng biệt và dòng chứa oxy riêng biệt bằng cách điện phân nước và/hoặc hơi;
 - (c) oxy hóa một phần hoặc trùng chỉnh tự cấp nhiệt trong thiết bị trùng chỉnh tự cấp nhiệt ít nhất một phần nguyên liệu hydrocacbon với ít nhất một phần dòng chứa oxy thu được bằng cách tách không khí trong bước (a) và ít nhất một phần dòng chứa oxy thu được bằng cách điện phân nước và/hoặc hơi trong bước (b) thành khí quá trình bao gồm hydro, cacbon monoxit và cacbon dioxit;
 - (d) đưa ít nhất một phần dòng chứa hydro riêng biệt từ bước (b) vào khí quá trình từ bước (c), trong đó hỗn hợp thu được gồm hydro trong dòng chứa hydro riêng biệt với khí quá trình từ bước (c) tạo thành khí để tổng hợp metanol, khí này có môđun M , trong đó $M = (H_2 - CO_2) / (CO + CO_2)$, nằm trong khoảng từ 1,9 đến 2,2; và
 - (e) điều chỉnh môđun M bằng cách điều chỉnh lượng hydro trộn với khí quá trình và/hoặc bằng cách thêm CO_2 vào nguyên liệu hydrocacbon phía trước bước oxy hóa một phần hoặc trùng chỉnh tự cấp nhiệt và/hoặc phía sau bước (c).
2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp bao gồm bước bổ sung là trùng chỉnh bằng hơi, trong thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt, một phần nguyên liệu hydrocacbon không được trùng chỉnh trong thiết bị trùng chỉnh tự cấp nhiệt, bằng cách truyền nhiệt gián tiếp với một phần hoặc toàn bộ dòng quá trình rời khỏi bước trùng chỉnh tự cấp nhiệt (c).
3. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp bao gồm bước bổ sung là trùng chỉnh bằng hơi, trong thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt, một phần nguyên liệu hydrocacbon không được trùng chỉnh trong thiết bị trùng chỉnh tự cấp nhiệt và/hoặc nguyên liệu hydrocacbon thứ hai bằng cách truyền nhiệt gián tiếp với một phần hoặc toàn bộ khí quá trình rời khỏi bước trùng chỉnh tự cấp nhiệt (c) và trộn khí quá trình đã được trùng chỉnh bằng hơi trao đổi nhiệt với khí quá trình đã được trùng chỉnh bằng tự cấp nhiệt.

4. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp bao gồm bước bổ sung là trùng chỉnh bằng hơi sơ cấp nguyên liệu hydrocacbon phía trước bước (c).
5. Phương pháp theo điểm 1, trong đó nguyên liệu hydrocacbon bao gồm khí thiên nhiên, metan, LNG, naphta hoặc các hỗn hợp của chúng dưới dạng thông thường hoặc được trùng chỉnh sơ bộ và/hoặc được loại lưu huỳnh.
6. Phương pháp theo điểm bất kỳ 1, trong đó việc tách không khí trong bước (a) và/hoặc điện phân nước và/hoặc hơi trong bước (b) được cấp điện ít nhất một phần bằng năng lượng tái tạo được.
7. Phương pháp theo điểm 1, trong đó việc tách không khí trong bước (a) được thực hiện bằng cách tách làm lạnh sâu.
8. Phương pháp theo điểm 1, trong đó môđun M nằm trong khoảng từ 2 đến 2,1.
9. Phương pháp theo điểm 1, trong đó khí để tổng hợp metanol, trong bước bổ sung, được chuyển hóa thành sản phẩm metanol.