



(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)



1-0044479

(51)^{2019.01} C01B 3/38; C25B 1/04

(13) B

(21) 1-2020-00722

(22) 20/07/2018

(86) PCT/EP2018/069788 20/07/2018

(87) WO 2019/020519 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

(45) 25/04/2025 445

(43) 25/08/2020 389A

(71) HALDOR TOPSØE A/S (DK)

Haldor Topsøes Allé 1, 2800 Kgs. Lyngby, Denmark

(72) AASBERG-PETERSEN, Kim (DK); HAN, Pat A. (DK); MORTENSEN, Peter
Mølgaard (DK).

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

(54) PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ KHÍ TỔNG HỢP

(21) 1-2020-00722

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp điều chế khí tổng hợp bằng cách kết hợp phương pháp điện phân nước, phương pháp trùng chỉnh nhiệt tự động và phương pháp trùng chỉnh trao đổi nhiệt của nguyên liệu hydrocacbon.

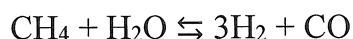
Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp điều chế khí tổng hợp. Cụ thể hơn, sáng chế kết hợp phương pháp điện phân nước, phương pháp trùng chỉnh nhiệt tự động và phương pháp trùng chỉnh trao đổi nhiệt của nguyên liệu hydrocacbon trong quá trình điều chế khí tổng hợp chứa hydro và các cacbon oxit.

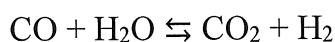
Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Quá trình sản xuất khí tổng hợp, ví dụ, để tổng hợp metanol bằng nguyên liệu khí tự nhiên thường được tiến hành bằng phương pháp trùng chỉnh hơi nước.

Phản ứng chính của phương pháp trùng chỉnh hơi nước là (ví dụ đối với metan):



Phương pháp trùng chỉnh hơi nước thường đi kèm với phản ứng chuyển đổi khí nước:



Phương pháp trùng chỉnh hơi nước có thể, ví dụ, được thực hiện bằng, sự kết hợp của thiết bị trùng chỉnh dạng ống (còn được gọi là thiết bị trùng chỉnh metan hơi nước, SMR) và phương pháp trùng chỉnh nhiệt tự động (ATR), còn được biết đến là phương pháp trùng chỉnh sơ cấp và thứ cấp hay phương pháp trùng chỉnh 2 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 lò phản ứng ATR là buồng đốt, buồng cháy, và tầng xúc tác được chứa bên trong vỏ nén được lót vật liệu chịu lửa. Trong lò phản ứng ATR, quá trình oxy hóa hoặc quá trình cháy một phần của nguyên liệu hydrocacbon theo các lượng dưới mức tỷ lượng của oxy được theo sau bởi quá trình trùng chỉnh hơi nước của dòng nguyên liệu hydrocacbon được cháy một phần ở tầng cố định của chất xúc tác trùng chỉnh hơi nước. Quá trình trùng chỉnh hơi nước cũng xảy ra ở một phạm vi nào đó trong buồng cháy do nhiệt độ cao. Phản ứng trùng chỉnh hơi nước đi kèm với phản ứng chuyển đổi khí nước. Thông thường, khí ở trạng thái cân bằng hoặc gần với trạng thái cân bằng tại đầu ra của lò phản ứng ATR đối với phương pháp trùng chỉnh hơi nước và các phản ứng chuyển đổi khí nước. Nhiệt độ của khí thoát ra thường nằm trong khoảng từ 850

đến 1100°C. Chi tiết hơn về ATR và sự mô tả đầy đủ có thể được tìm thấy trong tình trạng kỹ thuật như “Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 152, “Synthesis gas production for FT synthesis”; Chapter 4, p.258-352, 2004”.

Dù là sử dụng SMR độc lập, trùng chỉnh 2 bước, hoặc ATR độc lập, thì khí sản phẩm sẽ bao gồm hydro, cacbon monoxit, và cacbon dioxit cũng như các thành phần khác thường bao gồm metan và hơi nước.

Khí tổng hợp metanol tốt hơn là có thành phần tương ứng với môđun ($M = (H_2 - CO_2) / (CO + CO_2)$) là 1,90-2,20 hoặc tốt hơn nữa là cao hơn 2 một chút (ví dụ 2,00-2,10).

Đối với ATR độc lập, môđun trong khí thoát ra của ATR thường thấp hơn mức mong muốn khi khí tổng hợp được sử dụng để sản xuất metanol. Điều này, ví dụ, có thể được khắc phục bằng cách loại bỏ cacbon dioxit hoặc bằng cách thu hồi hydro từ khí thanh lọc từ vòng tổng hợp metanol. Trong cả hai trường hợp, hiệu quả vòng metanol là thấp hơn những gì thu được nếu khí tổng hợp cho vòng metanol có môđun cao hơn 2 một chút như được thảo luận trên đây.

Ngoài ra, ATR có thể được bổ sung bằng thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt được bố trí theo chuỗi hoặc song song với ATR.

Ở trường hợp theo chuỗi, một phần hoặc toàn bộ nguyên liệu hydrocacbon này được chuyển trực tiếp đến thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt trong đó quá trình trùng chỉnh hơi nước diễn ra. Phần còn lại của nguyên liệu hydrocacbon này có thể bỏ qua thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt và được chuyển trực tiếp đến thiết bị trùng chỉnh nhiệt tự động. Thông thường, khí rời thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt theo chuỗi sẽ ở tại hoặc gần mức cân bằng tại nhiệt độ là 650-800°C. Khí thoát ra từ thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt theo chuỗi sau đó được chuyển trực tiếp đến ATR cùng với nguyên liệu hydrocacbon bất kỳ mà không được trùng chỉnh hơi nước ở thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt. Một phần hoặc toàn bộ khí thoát ra từ ATR được sử dụng làm nguồn nhiệt ở thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt bằng cách trao đổi nhiệt để thúc đẩy phản ứng trùng chỉnh hơi nước thu nhiệt.

Ở trường hợp song song của thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt, một phần nguyên liệu hydrocacbon được chuyển trực tiếp đến ATR và phần nguyên liệu hydrocacbon còn lại và/hoặc phần nguyên liệu hydrocacbon thứ hai được chuyển trực tiếp đến thiết bị

trùng chỉnh trao đổi nhiệt.

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

Ở thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt theo khái niệm song song, quá trình trùng chỉnh hơi nước diễn ra. Một phần hoặc toàn bộ khí thoát ra từ ATR được sử dụng làm nguồn nhiệt ở thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt bằng cách trao đổi nhiệt để thúc đẩy phản ứng trùng chỉnh hơi nước thu nhiệt.

Khi khí rời khỏi chất xúc tác ở thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt có thể tùy ý được trộn với một phần hoặc toàn bộ khí thoát ra từ ATR trước khi khí thoát ra này được sử dụng làm nguồn nhiệt. Theo cách khác, khí thoát ra từ thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt và khí thoát ra từ ATR có thể được trộn vào sau thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt.

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

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng khi kết hợp phương pháp trùng chỉnh trao đổi nhiệt, ATR cùng với phương pháp điện phân nước và/hoặc hơi nước, ASU đặt tiền sẽ là không cần thiết trong quá trình điều chế khí tổng hợp.

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

(a) điều chế dòng chứa hydro riêng rẽ và dòng chứa oxy riêng rẽ bằng phương pháp điện phân nước và/hoặc hơi nước;

(b) cung cấp nguyên liệu hydrocacbon;

(c1) tiến hành quá trình trùng chỉnh hơi nước một phần nguyên liệu hydrocacbon từ bước (b) và/hoặc nguyên liệu hydrocacbon thứ hai trong môi trường truyền nhiệt gián tiếp với một phần hoặc toàn bộ khí đã được trùng chỉnh nhiệt tự động rời khỏi bước (d) và trộn dòng khí đã được trùng chỉnh hơi nước trao đổi nhiệt với khí đã được trùng chỉnh nhiệt tự động vào sau bước (d); hoặc

(c2) tiến hành quá trình trùng chỉnh hơi nước trao đổi nhiệt một phần hoặc toàn

bộ nguyên liệu hydrocacbon từ bước (b) trong mỗi quan hệ truyền nhiệt gián tiếp với một phần hoặc toàn bộ khí đã được trùng chỉnh nhiệt tự động rời khỏi bước (d) thành khí đã trùng chỉnh hơi nước trao đổi nhiệt và đưa khí đã trùng chỉnh hơi nước được trao đổi nhiệt này vào thiết bị trùng chỉnh nhiệt tự động ở bước (d);

(d) cung cấp trong thiết bị trùng chỉnh nhiệt tự động, khí đã được trùng chỉnh nhiệt tự động để sử dụng ở bước (c1) hoặc bước (c2) bằng cách tiến hành quá trình trùng chỉnh nhiệt tự động ít nhất một phần nguyên liệu hydrocacbon từ bước (b) hoặc ít nhất một phần khí đã được trùng chỉnh hơi nước trao đổi nhiệt từ bước (c2) với ít nhất một phần dòng chứa oxy riêng rẽ từ bước (a);

(e) đưa ít nhất một phần dòng chứa hydro riêng rẽ từ bước (a) vào trong khí đã được trùng chỉnh trao đổi nhiệt và khí đã được trùng chỉnh nhiệt tự động đã trộn vào sau bước (c1) hoặc vào khí đã được trùng chỉnh nhiệt tự động vào sau bước (c2) để thu được khí tổng hợp chứa hydro, cacbon monoxit và cacbon dioxit; và

(f) rút khí tổng hợp.

Mô tả chi tiết sáng chế

Ở trường hợp trao đổi nhiệt theo chuỗi, một phần hoặc toàn bộ nguyên liệu hydrocacbon này được chuyển trực tiếp đến thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt trong đó quá trình trùng chỉnh hơi nước diễn ra. Phần còn lại của nguyên liệu hydrocacbon này có thể bỏ qua thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt và được chuyển trực tiếp đến thiết bị trùng chỉnh nhiệt tự động.

Thông thường, khí rời khỏi thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt theo chuỗi sẽ ở tại hoặc gần với mức cân bằng tại nhiệt độ là 550-800°C. Khí thoát ra từ thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt theo chuỗi sau đó được chuyển trực tiếp đến ATR. Một phần hoặc toàn bộ khí thoát ra từ ATR được sử dụng làm nguồn nhiệt ở thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt bằng cách trao đổi nhiệt để thúc đẩy phản ứng trùng chỉnh hơi nước thu nhiệt.

Ở trường hợp song song của thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt, một phần của nguyên liệu hydrocacbon và/hoặc nguyên liệu hydrocacbon thứ hai được chuyển trực tiếp đến ATR và phần nguyên liệu hydrocacbon còn lại và/hoặc phần nguyên liệu hydrocacbon thứ hai được chuyển trực tiếp đến thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt.

Trong thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt theo khái niệm song song, một phần hoặc toàn bộ khí thoát ra từ ATR được sử dụng làm nguồn nhiệt ở thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt bằng cách trao đổi nhiệt để thúc đẩy phản ứng trùng chỉnh hơi nước thu nhiệt.

Khi khí rời khỏi chất xúc tác ở thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt có thể tùy ý được trộn với một phần hoặc toàn bộ khí thoát ra từ ATR trước khi khí thoát ra này được sử dụng làm nguồn nhiệt. Theo cách khác, khí thoát ra từ thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt và khí thoát ra từ ATR có thể được trộn vào sau thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt.

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

Bất kể là khái niệm song song hoặc theo chuỗi của thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt được sử dụng, các tham số vận hành, lượng hydro từ bộ phận điện phân được bổ sung ở bước (e) và thiết kế thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt có thể về nguyên lý được điều chỉnh để cho môđun M giá trị mong muốn là 1,9-2,2 hoặc tốt hơn là 2,0-2,1, cụ thể hơn là khi sử dụng khí tổng hợp để điều chế metanol.

Nói chung, nguyên liệu cho thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt và ATR thích hợp để sử dụng trong sáng chế bao gồm khí tự nhiên, metan, LNG, naphta hoặc hỗn hợp của chúng là chính chúng hoặc được trùng chỉnh sơ bộ và/hoặc được loại lưu huỳnh.

Lượng bổ sung hydro có thể được điều chỉnh sao cho khi hydro được trộn với khí quy trình được sinh ra bởi các bước trùng chỉnh, giá trị mong muốn là M (nằm trong khoảng từ 1,90 đến 2,20 hoặc tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2,00 đến 2,10) đạt được.

Trong một số trường hợp, lượng hydro từ bước điện phân có thể quá cao để tạo cho môđun ở phạm vi mong muốn. Trong trường hợp này, một phần hydro có thể được sử dụng cho các phương pháp khác.

Theo cách khác, môđun này có thể còn được điều chỉnh đến giá trị mong muốn bằng cách bổ sung cacbon dioxit cơ bản tinh khiết vào nguyên liệu hydrocacbon và/hoặc vào khí tổng hợp, và/hoặc vào trước thiết bị trùng chỉnh nhiệt tự động.

Do đó, theo phương án của sáng chế, cacbon dioxit cơ bản tinh khiết được bổ sung vào nguyên liệu hydrocacbon vào trước thiết bị trùng chỉnh nhiệt tự động hoặc sau bước (c1) hoặc (c2) hoặc sau bước (d).

Trong tất cả các trường hợp nêu trên, nguyên liệu này có thể ban đầu được cho qua các bước tinh chế (bao gồm quá trình loại lưu huỳnh) và tiến hành quá trình trùng chỉnh sơ bộ đoạn nhiệt như được đề cập trên đây.

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

Quá trình điện phân có thể được thực hiện theo nhiều cách khác nhau đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật như điện phân dựa vào oxit rắn hoặc điện phân bằng pin kiềm hoặc pin polyme (PEM).

Nếu năng lượng cho quá trình điện phân được tạo ra (ít nhất một phần) bởi các nguồn bền vững, thì lượng khí thải CO₂ từ nhà máy trên mỗi đơn vị sản phẩm được sản xuất được giảm.

Sáng chế có thể còn được sử dụng để sản xuất khí tổng hợp cho các ứng dụng khác mà mong muốn tăng nồng độ hydro ở khí cấp và một phần của oxy cần cho quá trình sản xuất khí tổng hợp ưu tiên được tạo ra bởi quá trình điện phân.

YÊU CẦU BẢO HỘ

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

(a) điều chế dòng chứa hydro riêng rẽ và dòng chứa oxy riêng rẽ bằng phương pháp điện phân nước và/hoặc hơi nước;

(b) cung cấp nguyên liệu hydrocacbon;

(c1) tiến hành quá trình trùng chỉnh hơi nước một phần nguyên liệu hydrocacbon từ bước (b) và/hoặc nguyên liệu hydrocacbon thứ hai trong môi quan hệ truyền nhiệt gián tiếp với một phần hoặc toàn bộ khí đã được trùng chỉnh nhiệt tự động rời khỏi bước (d) và trộn dòng khí đã được trùng chỉnh hơi nước trao đổi nhiệt với khí đã được trùng chỉnh nhiệt tự động vào sau bước (d); hoặc

(c2) tiến hành quá trình trùng chỉnh hơi nước trao đổi nhiệt một phần hoặc toàn bộ nguyên liệu hydrocacbon từ bước (b) trong môi quan hệ truyền nhiệt gián tiếp với một phần hoặc toàn bộ khí đã được trùng chỉnh nhiệt tự động rời khỏi bước (d) thành khí đã trùng chỉnh hơi nước trao đổi nhiệt và đưa khí đã trùng chỉnh hơi nước được trao đổi nhiệt này vào thiết bị trùng chỉnh nhiệt tự động ở bước (d) để thu được khí đã trùng chỉnh nhiệt tự động để sử dụng ở bước (c2);

(d) cung cấp trong thiết bị trùng chỉnh nhiệt tự động, khí đã được trùng chỉnh nhiệt tự động để sử dụng ở bước (c1) hoặc bước (c2) bằng cách tiến hành quá trình trùng chỉnh nhiệt tự động ít nhất một phần nguyên liệu hydrocacbon từ bước (b) hoặc ít nhất một phần khí đã được trùng chỉnh hơi nước trao đổi nhiệt từ bước (c2) với ít nhất một phần dòng chứa oxy riêng rẽ từ bước (a);

(e) đưa ít nhất một phần dòng chứa hydro riêng rẽ từ bước (a) vào trong khí đã được trùng chỉnh trao đổi nhiệt và khí đã được trùng chỉnh nhiệt tự động đã trộn vào sau bước (c1) hoặc vào khí đã được trùng chỉnh nhiệt tự động vào sau bước (d) để thu được khí tổng hợp chứa hydro, cacbon monoxit và cacbon dioxit có môđun M , trong đó $M = (H_2 - CO_2) / (CO + CO_2)$ nằm trong khoảng từ 1,9 đến 2,2; và

(f) rút khí tổng hợp.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó cacbon dioxit cơ bản tinh khiết được bổ sung vào nguyên liệu hydrocacbon vào trước thiết bị trùng chỉnh nhiệt tự động hoặc sau bước (c1)

hoặc (c2) hoặc sau bước (d).

3. Phương pháp theo điểm 1 hoặc điểm 2, trong đó cacbon dioxit cơ bản tinh khiết này được bổ sung ở lượng để tạo ra môđun ($M = (H_2 - CO_2) / (CO + CO_2)$) ở khí tổng hợp được điều chế trong bước (d) nằm trong khoảng từ 1,9 đến 2,2 hoặc tốt hơn là từ 2 đến 2,1.

4. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó nguyên liệu hydrocacbon này bao gồm khí tự nhiên, metan, LNG, naphta hoặc hỗn hợp của chúng là chính chúng hoặc được trùng chỉnh sơ bộ và/hoặc được loại lưu huỳnh.

5. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó phương pháp điện phân nước và/hoặc hơi nước ở bước (a) được cung cấp ít nhất một phần bởi năng lượng tái tạo được.

6. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó khí tổng hợp được điều chế ở bước (f) trong một bước khác được chuyển hóa thành sản phẩm metanol.