



(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)



1-0044495

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

(13) B

(21) 1-2020-00912

(22) 20/07/2018

(86) PCT/EP2018/069781 20/07/2018

(87) WO 2019/020515 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 00352 06/07/2018 DK

(45) 25/04/2025 445

(43) 25/05/2020 386A

(71) HALDOR TOPSØE A/S (DK)

Haldor Topsøes Allé 1, 2800 Kgs. Lyngby, Denmark

(72) AASBERG-PETERSEN, Kim (DK); HAN, Pat A. (DK); HULTQVIST, Michael
(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) 1-2020-00912

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

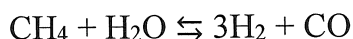
Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

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 hơi dạng ống và phương pháp trùng chỉnh nhiệt tự động và tùy ý có thêm phương pháp trùng chỉnh trao đổi nhiệt của nguyên liệu hydrocacbon trong quá trình điều chế hydro và cacbon oxit chứa khí tổng hợp.

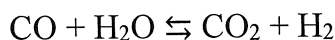
Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

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):



Phản ứng tương tự xảy ra với các hydrocacbon khác. Phương pháp trùng chỉnh hơi nước thường đi kèm với phản ứng chuyển đổi khí nước:



Phương pháp trùng chỉnh dạng ống có thể, ví dụ, được thực hiện bằng cách kết hợp thiết bị trùng chỉnh dạng ống (còn được gọi là thiết bị trùng chỉnh metan hơi, SMR) và phương pháp trùng chỉnh nhiệt tự động (ATR), còn được biết đến là phương pháp trùng chỉnh sơ cấp và thứ cấp hoặc 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 đến phạm vi nào đó trong buồng cháy do nhiệt độ cao. Phản ứng trùng chỉnh hơi nước đi

kèm theo 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”.

Chi tiết hơn về phương pháp trùng chỉnh hơi dạng ống và phương pháp trùng chỉnh 2 bước có thể được tìm thấy trong các tài liệu tham khảo tương tự.

Dù là sử dụng SMR độc lập, trùng chỉnh 2 bước, hoặc ATR độc lập, thì khí sản phẩm sẽ chứa hydro, cacbon monoxit, và cacbon dioxit cũng như các thành phần khác mà 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).

Phương pháp trùng chỉnh hơi nước trong SMR thường tạo ra môđun cao hơn, tức là dư hydro, trong khi phương pháp trùng chỉnh 2 bước có thể tạo ra môđun mong muốn. Trong phương pháp trùng chỉnh 2 bước, nhiệt độ thoát ra của thiết bị trùng chỉnh hơi nước thường được điều chỉnh sao cho môđun mong muốn thu được ở đầu ra của ATR.

Trong phương pháp trùng chỉnh 2 bước, thiết bị trùng chỉnh metan hơi (SMR) phải lớn và lượng nhiệt đáng kể được yêu cầu để truyền cho phản ứng trùng chỉnh hơi nước thu nhiệt. Do đó, mong muốn kích thước và công suất của thiết bị trùng chỉnh hơi nước có thể được giảm. Hơn thế nữa, ATR trong phương pháp trùng chỉnh 2 bước yêu cầu oxy. Hiện nay, oxy thường được tạo ra trong bộ tách không khí làm lạnh (ASU). Kích thước và giá của ASU này là lớn. Mong muốn là oxy có thể được tạo ra bằng các cách khác.

Các tác giả sáng chế phát hiện ra rằng khi kết hợp phương pháp trùng chỉnh hơi dạng ống, phương pháp trùng chỉnh nhiệt tự động và cùng với phương pháp điện

phân nước và/hoặc hơi nước, thì có thể giảm sử dụng ASU đắt tiền và thậm chí là không cần thiết trong quá trình sản xuất khí tổng hợp.

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) cung cấp nguyên liệu hydrocacbon;
- (b) điều chế dòng chứa hydro riêng rẽ và dòng chứa oxy riêng rẽ bằng phương pháp điện phân nước và/hoặc hơi nước;
- (c) trùng chỉnh hơi dạng ống ít nhất một phần nguyên liệu hydrocacbon từ bước (a) thành khí đã được trùng chỉnh hơi dạng ống;
- (d) trùng chỉnh nhiệt tự động trong thiết bị trùng chỉnh nhiệt tự động khí đã được trùng chỉnh hơi dạng ống bằng ít nhất một phần dòng chứa oxy thu được bằng phương pháp điện phân nước và/hoặc hơi nước trong bước (b) thành dòng khí đã được trùng chỉnh nhiệt tự động chứa hydro, cacbon monoxit và cacbon dioxit;
- (e) đưa ít nhất một phần dòng chứa hydro riêng rẽ từ bước (b) vào trong dòng khí đã được trùng chỉnh nhiệt tự động từ bước (d); và
- (f) rút khí tổng hợp.

Mô tả chi tiết sáng chế

Trong một số ứng dụng, oxy được điều chế bằng phương pháp điện phân nước đã được đưa vào thiết bị trùng chỉnh nhiệt tự động trong bước (d) có thể được bổ sung thêm bởi oxy được điều chế bằng cách tách không khí trong (ASU).

Do đó, theo một phương án của sáng chế, phương pháp theo sáng chế bao gồm thêm bước tách không khí thành dòng riêng rẽ chứa oxy và thành dòng riêng rẽ chứa nitơ và đưa ít nhất một phần dòng riêng rẽ chứa oxy vào thiết bị trùng chỉnh nhiệt tự động trong bước (d).

Tương tự phương pháp điện phân nước và/hoặc hơi nước, sự tách không khí có thể tốt hơn là ít nhất được cấp năng lượng ít nhất một phần bởi năng lượng tái sinh.

Theo tất cả các phương án ở trên, một phần nguyên liệu hydrocacbon từ bước (a) có thể bỏ qua trùng chỉnh hơi dạng ống trong bước (c) và được đưa vào thiết bị trùng chỉnh nhiệt tự động trong bước (d).

Môđun có thể được điều chỉnh thêm đến giá trị mong muốn bằng cách đưa cacbon dioxit về cơ bản là tinh khiết vào trước bước (c), và/hoặc trước bước (d) và/hoặc sau bước (d).

Lượng hydro được bổ sung vào khí đã được trùng chỉnh vào sau bước (d) có thể được điều chỉnh sao cho khi hydro được trộn với khí xử lý được tạo ra bởi bước trùng chỉnh, đạt được giá trị mong muốn của M nằm trong khoảng từ 1,90 đến 2,20 hoặc tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2,00 đến 2,10.

Theo một phương án, bộ điện phân hoạt động sao cho tất cả hydro tạo ra trong bộ này được bổ sung vào khí đã được trùng chỉnh vào sau bước (d) và môđun của hỗn hợp tạo thành của hydro và khí xử lý 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, một phần hoặc tốt hơn là tất cả oxy từ bộ điện phân được bổ sung vào thiết bị trùng chỉnh nhiệt tự động trong bước (d). Oxy bổ sung từ bộ tách không khí có thể được bổ sung vào thiết bị trùng chỉnh nhiệt tự động theo phương án này.

Nói chung, nguyên liệu hydrocacbon thích hợp cho thiết bị trùng chỉnh dạng ống và/hoặc (các) thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt để sử dụng theo sáng chế chứa 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.

Nguyên liệu hydrocacbon này có thể còn chứa 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 trên mỗi đơn vị sản phẩm tạo ra bằng phương pháp này được giảm.

Phương pháp theo sáng chế tốt hơn là được sử dụng để sản xuất metanol bằng cách chuyển hóa khí tổng hợp được rút trong bước (f).

Tuy nhiên, phương pháp theo sáng chế cũng có thể được sử dụng để sản xuất khí tổng hợp cho các ứng dụng khác trong đó được mong đợi để làm tăng nồng độ hydro trong khí cấp và trong đó phần oxy và hydro cần để sản xuất khí tổng hợp được sản xuất thích hợp bằng phương pháp điện phân.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Trong bảng dưới đây thể hiện so sánh giữa phương pháp trùng chỉnh 2 bước thông thường và phương pháp trùng chỉnh 2 bước + điện phân theo sáng chế.

Bảng so sánh

	Phương pháp trùng chỉnh 2 bước	Phương pháp trùng chỉnh 2 bước + điện phân
Nhiệt độ đầu vào của thiết bị trùng chỉnh dạng ống [°C]	625	625
Nhiệt độ đầu ra của thiết bị trùng chỉnh dạng ống [°C]	706	669
P đầu vào của thiết bị trùng chỉnh dạng ống [kg/cm ² g]	31	31
Công suất cháy yêu cầu theo phút trong thiết bị trùng chỉnh dạng ống [Gcal/giờ]	13,38	9,48
Dòng chảy đầu ra của thiết bị trùng chỉnh dạng ống [Nm ³ /giờ]	67180	64770
Cấp vào SMR		
H ₂ [Nm ³ /giờ]	4099	4091
CO ₂ [Nm ³ /giờ]	897	895
CH ₄ [Nm ³ /giờ]	22032	21993
CO [Nm ³ /giờ]	14	14
H ₂ O [Nm ³ /giờ]	30313	30259
N ₂ [Nm ³ /giờ]	0	0
Nhiệt độ đầu vào nguyên liệu ATR [°C]	708	669
Nhiệt độ đầu vào chất oxy hóa ATR [°C]	240	240
Nhiệt độ đầu ra ATR [°C]	1050	1050

P đầu vào ATR [kg/cm ² g]	29	29
Dòng đầu ra ATR [Nm ³ /giờ]	101004	100937
Cấp vào ATR		
H ₂ [Nm ³ /giờ]	21538	17792
CO ₂ [Nm ³ /giờ]	3598	3320
CH ₄ [Nm ³ /giờ]	17119	18235
CO [Nm ³ /giờ]	2226	1348
H ₂ O [Nm ³ /giờ]	22698	24075
Chất oxy hóa vào ATR		
H ₂ O [Nm ³ /giờ]	100	108
N ₂ [Nm ³ /giờ]	212	228
O ₂ [Nm ³ /giờ]	10393	11148
Sản phẩm điện phân		
H ₂ [Nm ³ /giờ]*	0	1493
O ₂ [Nm ³ /giờ]**	0	747
Oxy từ ASU		
O ₂ [Nm ³ /giờ]	10393	10401
Khí sản phẩm		
H ₂ [Nm ³ /giờ]	52099	52358
CO ₂ [Nm ³ /giờ]	4679	4942
CH ₄ [Nm ³ /giờ]	364	319
CO [Nm ³ /giờ]	17901	17642
H ₂ O [Nm ³ /giờ]*	25750	26941
N ₂ [Nm ³ /giờ]*	212	2289
Môđun	2,10	2,10

* Được chứa trong khí sản phẩm

** Được chứa trong chất oxy hóa đến ATR

Rõ ràng từ bảng so sánh ở trên, công suất được yêu cầu đối với thiết bị trùng chỉnh có thể về cơ bản là giảm bởi sáng chế này. Công suất này sẽ được chuyển trong thực tế thành ít sử dụng khí tự nhiên để gia nhiệt SMR. Bên cạnh hình ảnh tiêu thụ khí tự nhiên ít hơn, thì kết quả này có thêm lợi ích là thải ra ít CO₂ hơn trong ống khí dầu. Hơn thế nữa, về cơ bản là giảm sự đầu tư vào thiết bị trùng chỉnh dạng ống.

YÊU CẦU BẢO HỘ

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

- (a) cung cấp nguyên liệu hydrocacbon;
- (b) điều chế dòng chứa hydro riêng rẽ và dòng chứa oxy riêng rẽ bằng phương pháp điện phân nước và/hoặc hơi nước;
- (c) trùng chỉnh hơi dạng ống ít nhất một phần nguyên liệu hydrocacbon từ bước (a) thành khí đã được trùng chỉnh hơi dạng ống;
- (d) trùng chỉnh nhiệt tự động trong thiết bị trùng chỉnh nhiệt tự động khí đã được trùng chỉnh hơi dạng ống với ít nhất một phần dòng chứa oxy thu được bằng phương pháp điện phân nước và/hoặc hơi nước trong bước (b) thành dòng khí đã được trùng chỉnh nhiệt tự động chứa hydro, cacbon monoxit và cacbon dioxit;
- (e) đưa ít nhất một phần dòng chứa hydro riêng rẽ từ bước (b) vào trong dòng khí đã được trùng chỉnh nhiệt tự động từ bước (d); và
- (f) rút khí tổng hợp, trong đó phương pháp điện phân được vận hành sao cho tất cả hydro được tạo ra bằng phương pháp điện phân được bổ sung vào khí đã được trùng chỉnh vào sau bước (d) để tạo ra môđun $M = (H_2 - CO_2) / (CO + CO_2)$ trong khí tổng hợp được rút từ bước (f) nằm trong khoảng từ 1,9 đến 2,2, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2 đến 2,1.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước tách không khí thành dòng riêng rẽ chứa oxy và thành dòng riêng rẽ chứa nitơ và đưa ít nhất một phần dòng riêng rẽ chứa oxy vào thiết bị trùng chỉnh nhiệt tự động.

3. Phương pháp theo điểm 1 hoặc điểm 2, trong đó phần nguyên liệu hydrocacbon từ bước (a) được bỏ qua trùng chỉnh hơi dạng ống trong bước (c) và được đưa vào thiết bị trùng chỉnh nhiệt tự động trong bước (d).

4. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó nguyên liệu hydrocacbon chứa khí tự nhiên, metan, LNG, naphta hoặc các 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 (b) được cấp năng lượng ít nhất một phần bởi năng lượng tái sinh.
6. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 2 đến 5, trong đó bước tách không khí được cấp năng lượng ít nhất một phần bởi năng lượng tái sinh.
7. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước đưa cacbon dioxit về cơ bản là tinh khiết vào trước bước (c), và/hoặc trước bước (d), và/hoặc sau bước (d).
8. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, trong đó môđun $M = (H_2 - CO_2) / (CO + CO_2)$ trong khí tổng hợp được rút trong bước (f) nằm trong khoảng từ 2 đến 2,1.
9. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8, trong đó khí tổng hợp được rút trong bước (f) là bước tiếp theo được chuyển hóa thành sản phẩm metanol.