



(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)



1-0051452

(51)^{2021.01} C01B 3/38; C25B 1/23; C01B 13/02

(13) B

(21) 1-2022-06144

(22) 24/02/2021

(86) PCT/EP2021/054520 24/02/2021

(87) WO 2021/170628 02/09/2021

(30) PA 2020 00259 28/02/2020 DK

(45) 25/09/2025 450

(43) 25/05/2023 422A

(73) TOPSOE A/S (DK)

Haldor Topsøes Allé 1, 2800 Kgs. Lyngby, Denmark

(72) TJÄRNEHOV, Emil Andreas (SE); 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

(21) 1-2022-06144

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp điều chế khí tổng hợp kết hợp điện phân nước, trùng chỉnh bằng hơi ống và trùng chỉnh tự cấp nhiệt nguyên liệu hydrocacbon một cách song song.

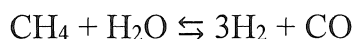
Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp điều chế khí tổng hợp. Cụ thể hơn, sáng chế kết hợp điện phân nước, trùng chỉnh bằng hơi ống và trùng chỉnh tự cấp nhiệt một cách song song và tùy ý còn trùng chỉnh trao đổi nhiệt nguyên liệu hydrocacbon trong điều chế khí tổng hợp chứa hydro và cacbon oxit.

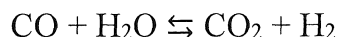
Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Điều chế khí tổng hợp, ví dụ, để tổng hợp metanol thường được thực hiện bằng cách trùng chỉnh bằng hơi hydrocacbon.

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



Các phản ứng tương tự áp dụng cho các hydrocacbon khác. Trùng chỉnh bằng hơi thường kèm theo phản ứng dịch chuyển nước khí:



Trùng chỉnh bằng hơi thường được thực hiện bằng cách kết hợp thiết bị trùng chỉnh kiểu 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 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 thiết bị phản ứng ATR là lò đốt, buồng đốt, và tầng xúc tác chứa trong bình áp suất có lớp lót chịu lửa. Trong thiết bị phản ứng ATR, quá trình oxy hóa hoặc đốt cháy một phần nguyên liệu hydrocacbon bằng các lượng oxy dưới mức tỷ lệ tiếp theo là trùng chỉnh bằng hơi dòng nguyên liệu hydrocacbon đã đốt cháy một phần trong tầng xúc tác cố định trùng chỉnh bằng hơi. Trùng chỉnh bằng hơi cũng diễn ra đến mức độ nhất định trong buồng đốt do nhiệt độ cao.

Trong trùng chỉnh 2 bước, thiết bị trùng chỉnh metan bằng hơi (SMR) phải lớn và cần nhiệt lượng đáng kể để điều khiển phản ứng trùng chỉnh bằng hơi thu nhiệt. Vì vậy, mong muốn rằng kích thước và chế độ làm việc của thiết bị trùng chỉnh bằng hơi có thể được giảm xuống. Hơn thế nữa, ATR trong khái niệm trùng chỉnh 2 bước cần đến oxy. Ngày nay, oxy thường được sản xuất trong thiết bị tách không khí lạnh sâu (cryogenic air separation unit: ASU). Kích thước và chi phí cho ASU này là lớn. Mong muốn rằng oxy có thể được sản xuất bằng các phương pháp khác.

SMR tạo ra hydro với lượng dư đến mức cần cho chế phẩm khí tổng hợp metanol thích hợp, trong khi ATR tạo ra hydro với lượng ít hơn.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Chúng tôi phát hiện ra rằng khi kết hợp trùng chỉnh bằng hơi ống và trùng chỉnh tự cấp nhiệt một cách song song cùng với điện phân nước và/hoặc hơi, oxy từ điện phân có thể được sử dụng trong ATR và ASU đắt tiền trở nên không cần thiết trong điều chế khí tổng hợp.

Đồng thời, hydro từ điện phân đóng góp vào hydro cần cho sản xuất metanol, điều này sẽ cho phép thêm cacbon dioxit bổ sung vào quá trình vẫn tạo ra mô đun cần cho tổng hợp metanol.

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 biệt và dòng chứa oxy riêng biệt bằng cách điện phân nước và/hoặc hơi;
- (c) trùng chỉnh bằng hơi phần thứ nhất của nguyên liệu hydrocacbon từ bước (a) trong thiết bị trùng chỉnh bằng hơi kiểu ống thành khí đã trùng chỉnh bằng hơi ống bao gồm hydro, cacbon monoxit và cacbon dioxit;
- (d) trùng chỉnh tự cấp nhiệt phần thứ hai của nguyên liệu hydrocacbon trong thiết bị trùng chỉnh tự cấp nhiệt với ít nhất một phần của dòng chứa oxy thu được trong bước (b) thành dòng khí đã trùng chỉnh tự cấp nhiệt bao gồm hydro, cacbon monoxit và cacbon dioxit;

(e) kết hợp khí đã trùng chỉnh bằng hơi từ bước (c) với khí đã trùng chỉnh tự cấp nhiệt từ bước (d);

(f) thêm ít nhất một phần của dòng chứa hydro riêng biệt từ bước (b) vào nguyên liệu hydrocacbon từ bước (a) và/hoặc vào dòng khí đã trùng chỉnh bằng hơi từ bước (c) và/hoặc vào dòng khí đã trùng chỉnh tự cấp nhiệt từ bước (d) và/hoặc vào dòng kết hợp gồm khí đã trùng chỉnh bằng hơi và khí đã trùng chỉnh tự cấp nhiệt từ bước (e); và

(g) rút khí tổng hợp.

Mô tả chi tiết sáng chế

Trùng chỉnh bằng hơi ống tạo ra CO₂ trong khí xả từ lò đốt trong quá trình trùng chỉnh bằng hơi ống. CO₂ trong khí xả theo phương án của sáng chế được thu hồi và được thêm vào quá trình trùng chỉnh bằng hơi ống.

Do đó, lượng CO₂ sinh ra của phương pháp theo sáng chế giảm theo cách có lợi khi CO₂ thêm vào được sử dụng trong sản xuất metanol.

Để giảm thiểu hơn nữa mức phát thải CO₂, một phần của nguyên liệu có thể được trùng chỉnh trao đổi nhiệt trong thiết bị trùng chỉnh trao đổi nhiệt xuôi dòng thiết bị trùng chỉnh bằng hơi kiểu ống và/hoặc khí đã trùng chỉnh bằng hơi ống có thể còn được trùng chỉnh trao đổi nhiệt để làm giảm mức tiêu thụ nhiên liệu.

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 bình điện phân kiềm hoặc bình điện phân polyme (PEM).

Khi năng lượng cho điện phân được tạo ra (ít nhất một phần) bởi các nguồn ổn định, mức phát thải CO₂ tính theo đơn vị sản phẩm sản xuất được bằng phương pháp này là giảm.

Tốt hơn là, quá trình điện phân nước và/hoặc hơi được cấp nguồn chỉ bằng năng lượng tái tạo.

Như đã nêu trên đây, toàn bộ oxy từ thiết bị điện phân được thêm vào thiết bị trùng chỉnh tự cấp nhiệt trong bước (d) và ASU để điều chế oxy bằng cách tách không khí là tránh được.

Phương pháp theo sáng chế tốt hơn là được sử dụng để sản xuất khí tổng hợp methanol.

Khí tổng hợp methanol tốt hơn là có thành phần tương ứng với cái gọi là mô đun ($M=(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$) bằng 1,90-2,20 hoặc tốt hơn nữa là lớn hơn 2 một chút (ví dụ, 2,00-2,10).

Do đó, khi phương pháp theo sáng chế được sử dụng trong điều chế khí tổng hợp methanol, lượng hydro được thêm vào nguyên liệu ngược dòng SMR hoặc ATR hoặc bước xuôi dòng của khí đã trùng chỉnh (e) có thể được điều chỉnh sao cho khi hydro được trộn với khí tổng hợp tạo ra bởi các bước trùng chỉnh và lượng thêm tùy ý CO_2 được thu hồi từ thiết bị trùng chỉnh bằng hơi kiểu ống giá trị mong muốn M 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.

Nói chung, các nguyên liệu hydrocacbon thích hợp để sử dụng trong các phương án của sáng chế bao gồm khí thiên nhiên, metan, LNG, naphta hoặc hỗn hợp của chúng nguyên trạng hoặc được trùng chỉnh sơ bộ và/hoặc được khử lưu huỳnh.

Phương pháp theo sáng chế cũng có thể được sử dụng để sản xuất khí tổng hợp cho các ứng dụng khác khi cần gia tăng nồng độ hydro trong khí cấp liệu và khi hydro và oxy được tạo ra một cách phù hợp bởi điện phân.

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 biệt và dòng chứa oxy riêng biệt bằng cách điện phân nước và/hoặc hơi;
- (c) trùng chỉnh bằng hơi phần thứ nhất của nguyên liệu hydrocacbon từ bước (a) trong thiết bị trùng chỉnh bằng hơi kiểu ống thành khí đã trùng chỉnh bằng hơi ống bao gồm hydro, cacbon monoxit và cacbon dioxit;
- (d) trùng chỉnh tự cấp nhiệt phần thứ hai của nguyên liệu hydrocacbon trong thiết bị trùng chỉnh tự cấp nhiệt với ít nhất một phần của dòng chứa oxy thu được trong bước (b) thành dòng khí đã trùng chỉnh tự cấp nhiệt bao gồm hydro, cacbon monoxit và cacbon dioxit;
- (e) kết hợp khí đã trùng chỉnh bằng hơi từ bước (c) với khí đã trùng chỉnh tự cấp nhiệt từ bước (d);
- (f) thêm ít nhất một phần của dòng chứa hydro riêng biệt từ bước (b) vào nguyên liệu hydrocacbon từ bước (a) và/hoặc vào dòng khí đã trùng chỉnh bằng hơi từ bước (c) và/hoặc vào dòng khí đã trùng chỉnh tự cấp nhiệt từ bước (d) và/hoặc vào dòng kết hợp gồm khí đã trùng chỉnh bằng hơi và khí đã trùng chỉnh tự cấp nhiệt từ bước (e); và
- (g) rút khí tổng hợp.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó cacbon dioxit trong khí xả từ thiết bị trùng chỉnh bằng hơi kiểu ống được thu hồi và được thêm vào trùng chỉnh bằng hơi trong bước (c).

3. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó quá trình điện phân nước và/hoặc hơi trong bước (b) được cấp nguồn bằng năng lượng tái tạo.

4. Phương pháp theo điểm bất kỳ từ 1 đến 3, trong đó dòng hydro được thêm vào dòng kết hợp gồm khí đã trùng chỉnh bằng hơi ống và khí đã trùng chỉnh tự cấp

nhệt với lượng tạo ra mô đun $M=(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$ trong khí tổng hợp được rút trong bước (g) nằm trong khoảng từ 1,9 đến 2,2.

5. Phương pháp theo điểm bất kỳ từ 1 đến 4, trong đó mô đun $M=(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$ trong khí tổng hợp được rút trong bước (g) nằm trong khoảng từ 2 đến 2,1.

6. Phương pháp theo điểm bất kỳ từ 1 đến 5, bao gồm bước bổ sung là trùng chỉnh trao đổi nhiệt một phần của nguyên liệu hydrocacbon từ bước (a) và/hoặc khí đã trùng chỉnh bằng hơi ống từ bước (c).

7. Phương pháp theo điểm bất kỳ từ 1 đến 6, trong đó nguyên liệu hydrocacbon bao gồm khí thiên nhiên, metan, LNG, naphta hoặc hỗn hợp của chúng nguyên trạng hoặc được trùng chỉnh sơ bộ và/hoặc được khử lưu huỳnh.

8. Phương pháp theo điểm bất kỳ từ 1 đến 7, trong đó khí tổng hợp được rút trong bước (g) được chuyển hóa trong bước bổ sung thành sản phẩm metanol.