



(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) 
1-0020105

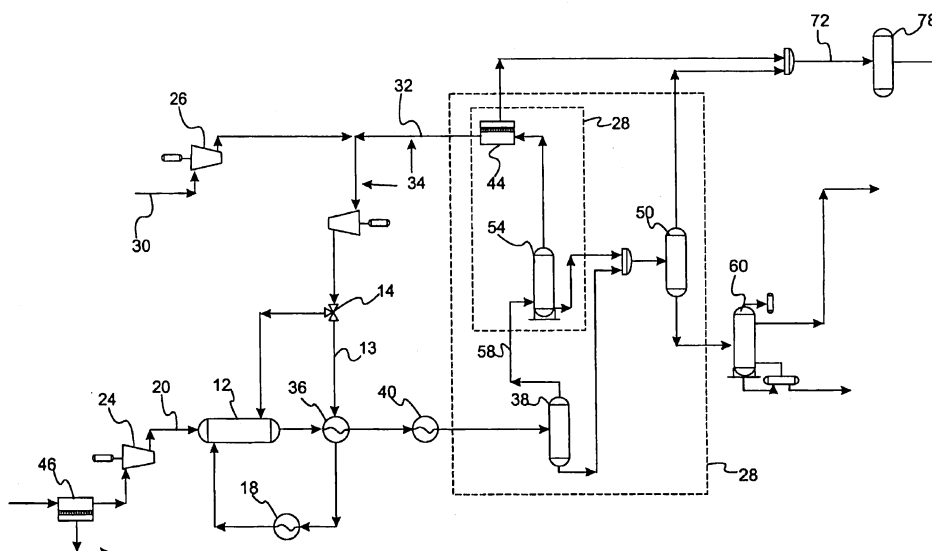
(51)⁷ C07C 29/145, 31/04, B01J 19/24

(13) B

- (21) 1-2015-02675 (22) 23.12.2013
(86) PCT/US2013/077488 23.12.2013 (87) WO2014/100813 26.06.2014
(30) 61/745,591 22.12.2012 US
(45) 25.12.2018 369 (43) 26.10.2015 331
(73) GAS TECHNOLOGIES LLC (US)
P.O Box 640, 3030 Aspen View Drive, Walloon Lake, Michigan 49796, United States of America
(72) VISSER, Evan, Michael (US), GAFFNEY, Ian, Lawrence (US), BRIEDENSTEIN, Walter (US)
(74) Công ty TNHH Tâm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) PHƯƠNG PHÁP VÀ HỆ THỐNG SẢN XUẤT HYDROCACBON ĐƯỢC OXY HÓA, PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT METANOL

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất hydrocarbon được oxy hóa bao gồm bước: cấp dòng khí chứa hydrocarbon được gia nhiệt thứ nhất vào lò phản ứng; cấp riêng biệt dòng khí chứa oxy vào lò phản ứng nêu trên để oxy hóa một phần dòng khí chứa hydrocarbon, trong đó khí chứa oxy tùy ý được điều chế bằng cách cho không khí đi qua một hoặc nhiều màng để làm tăng hàm lượng oxy; ngưng tụ và/hoặc tách một hoặc nhiều hydrocarbon được oxy hóa ở dạng lỏng từ dòng sản phẩm thu được; tách loại bỏ chọn lọc khí không phải hydrocarbon ra khỏi dòng sản phẩm để làm giàu thành phần hydrocarbon khí sử dụng tháp lọc khí và/hoặc màng; trộn sản phẩm hydrocarbon khí còn lại từ dòng sản phẩm với dòng khí chứa hydrocarbon mới sau một chu trình phản ứng. Phương pháp theo sáng chế khác biệt ở chỗ, phương pháp này sử dụng ít nhất một màng để làm tăng hàm lượng oxy của khí chứa oxy và/hoặc để loại bỏ các khí không phải hydrocarbon ra khỏi dòng sản phẩm thu được như nêu trên.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp và thiết bị sản xuất hydrocacbon được oxy hóa (cụ thể là metanol). Cụ thể hơn, các phương án chuyển hóa alken như metan, etan, propan và butan thành các alkyl được oxy hóa và cụ thể là oxy hóa trực tiếp (trong các điều kiện oxy hóa một phần) metan (ví dụ, từ khí thiên nhiên) thành metanol và formaldehyt.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Thực tế trong công nghiệp sản xuất metanol hiện tại là quy trình phản ứng hai bước. Bước thứ nhất là làm sạch và reforming metan (từ khí thiên nhiên) thành cacbon monoxit và hydro. Sau bước thứ nhất này là bước thứ hai bao gồm phản ứng giữa cacbon monoxit và hydro với sự có mặt của chất xúc tác rắn để tạo thành metanol. Quá trình này là quá trình đòi hỏi sử dụng nhiều năng lượng và không kinh tế đối với tất cả các nhà máy ngoại trừ các nhà máy metanol có quy mô rất lớn. Sáng chế liên quan đến phương pháp và thiết bị sản xuất hydrocacbon được oxy hóa (cụ thể là metanol). Cụ thể hơn, là các phương án chuyển hóa alken, như metan, etan, propan và butan thành alkyl được oxy hóa và cụ thể là để oxy hóa trực tiếp (trong các điều kiện oxy hóa một phần) metan (ví dụ, từ khí thiên nhiên) thành các rượu và các hydrocacbon được oxy hóa bổ sung.

Các phương pháp và thiết bị khác nhau khác để chuyển hóa metan thành metanol là đã được biết. Người ta biết rằng, việc tiến hành quá trình reforming pha hơi metan thành khí tổng hợp (hỗn hợp bao gồm cacbon monoxit và hydro) với quá trình chuyển hóa nhờ xúc tác sau đó của nó thành metanol, như được bộc lộ, chẳng hạn, trong tài liệu: "Technology of Synthetic Metanol", Moscow, "Chemistry" 1984, pages 72-125 của các tác giả Karavaev M. M., Leonov B. E., và các đồng tác giả. Tuy nhiên, nhằm thực hiện quá trình này, các thiết bị kỹ thuật cao là cần thiết để đáp ứng các yêu cầu cao về độ tinh khiết của khí. Một lượng lớn năng lượng cũng cần được tiêu thụ để thu được khí tổng hợp và tinh chế nó, với một số lượng đáng kể các bước gián đoạn trong quy trình. Sự phức tạp này làm cho quy trình không tiếp tục được sử dụng vì lý do kinh tế ở các doanh nghiệp có qui mô trung bình và nhỏ có công suất dưới 2000 tấn/ngày.

Patent Nga số 2162460 mô tả nguồn khí chứa hydrocacbon, máy nén và phương tiện gia nhiệt để nén và gia nhiệt khí này và khí chứa oxy bằng máy nén. Patent Nga này cũng mô tả các lò phản ứng được bố trí liên tiếp nhau với sự trộn xen kẽ và các vùng phản ứng và các phương tiện cấp khí chứa hydrocacbon vào vùng trộn thứ nhất của lò phản ứng và khí chứa oxy vào mỗi vùng trộn, bộ trao đổi nhiệt kiểu thu hồi để làm nguội hỗn hợp phản ứng, bộ ngưng tụ làm nguội, bộ ngưng tụ một phần để tách các khí thải và các sản phẩm lỏng, sau đó tách metanol, đường ống cấp khí thải vào khí chứa hydrocacbon ban đầu và đường ống cấp các sản phẩm chứa oxy thải vào vùng trộn thứ nhất của lò phản ứng. Tuy nhiên, trong thiết bị này, sự thu hồi nhiệt nhanh từ phản ứng oxy hóa tỏa nhiệt cao của khí chứa hydrocacbon không đạt được vì các nhược điểm cố hữu của bộ trao đổi nhiệt. Điều này dẫn đến sự cần thiết giảm lượng khí chứa oxy được cấp và ngoài ra, làm giảm mức chuyển hóa khí chứa hydrocacbon. Hơn nữa, ngay cả khi sử dụng oxy làm chất oxy hóa, thì cũng không thể tạo ra sự tuần hoàn hiệu quả khí chứa hydrocacbon do sự tăng nhanh hàm lượng các cacbon oxit. Một phần đáng kể oxy được cấp bị thải ra do sự oxy hóa cacbon monoxit thành cacbon đioxit, làm giảm hơn nữa mức độ chuyển hóa khí chứa hydrocacbon ban đầu thành các sản phẩm hữu ích và tạo ra sự tiếp tục quá nhiệt hỗn hợp phản ứng. Khi cần làm nguội các thành phần này trong hỗn hợp khí-chất lỏng để thu hồi phần chất lỏng tiếp theo nhờ sự gia nhiệt tiếp trước khi quay trở lại lò phản ứng, một lượng lớn năng lượng bị lãng phí. Tiếp theo, các thành phần này được tái nén sau khi từng thành phần đi qua máy nén tái sinh. Như vậy, việc loại bỏ đáng kể các thành phần không phải là hydrocacbon tạo cơ hội làm giảm các chi phí vận hành và đầu tư ban đầu.

Phương pháp và thiết bị khác để sản xuất metanol được bộc lộ trong patent Nga số RU 2200731, trong đó khí chứa hydrocacbon gia nhiệt được nén và khí chứa oxy được nén được dẫn vào các vùng trộn của các lò phản ứng được bố trí liên tiếp nhau và phản ứng được thực hiện với sự tăng nhiệt được kiểm soát bằng cách làm nguội hỗn hợp phản ứng với sự ngưng tụ nước sao cho hơi nước thu được và mức độ làm nguội hỗn hợp phản ứng được điều chỉnh bởi các thông số của hơi nước thoát được sử dụng trong giai đoạn tinh cất sản phẩm lỏng.

Các patent Mỹ số 7179843, 7456327, 7578981, 7642293 và 7687669 và các công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 20060204413, 20060223892, 200638283, 20070100005 và 20070166212 được kết hợp ở đây bằng cách viện dẫn, mô tả các

phương pháp hiệu quả và chi phí thấp và các thiết bị để oxy hóa trực tiếp một phần metan thành metanol không sử dụng chất xúc tác. Tuy nhiên, vì các thiết bị tái sinh bị cho là tích tụ các khí trơ xảy ra một cách tự nhiên trong khí hydrocarbon hoặc trong khí chứa oxy, cũng như các khí sản phẩm của phản ứng oxy hóa một phần, bằng cách loại bỏ có chọn lọc các thành phần này từ các tính hiệu quả của thiết bị tái sinh có thể được cải thiện một cách đáng kể và mức tiêu thụ oxy giảm.

Nhận thấy rằng, các phương pháp và thiết bị có thể được sử dụng với việc xử lý ở mức tối thiểu khí trên bờ và các chất lỏng khí ngưng tụ, cũng như được kết hợp với nguồn tiêu thụ khí bất kỳ như các nhà máy điện, các trạm phân phối khí và khử khí, các thiết bị sản xuất hóa chất, v.v., hoặc các trạm sản xuất metan nhỏ (ví dụ, các mỏ than, mỏ khai thác dầu (khí cháy), bãi chất thải, chất thải nông trường, v.v.).

Do đó, cần phải có phương pháp và thiết bị được cải thiện cho phép chuyển hóa an toàn khí chứa hydrocarbon thành các chất lỏng trên các giàn khoan xa bờ và cũng như thu được hiệu suất được cải thiện và sự đơn giản hóa tạo khả năng cho hệ thống tuần hoàn khép kín sản xuất ra metanol và các hydrocarbon được oxy hóa khác.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do đó, mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp và thiết bị sản xuất hydrocarbon được oxy hóa (cụ thể là metanol) mà cải thiện hơn nữa so với các phương pháp và thiết bị hiện có.

Mục đích nêu trên và các mục đích khác của sáng chế sẽ trở nên rõ ràng như được đề cập dưới đây. Theo đó, sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất hydrocarbon được oxy hóa, như metanol. Phương pháp này bao gồm bước cấp dòng khí chứa hydrocarbon được gia nhiệt thứ nhất vào lò phản ứng. Dòng khí chứa oxy được cấp riêng biệt vào lò phản ứng để oxy hóa một phần dòng khí chứa hydrocarbon. Khí chứa oxy được điều chế một cách tùy ý bằng cách cho không khí đi qua một hoặc nhiều màng để làm tăng hàm lượng oxy. Một hoặc nhiều hydrocarbon được oxy hóa ở dạng lỏng mong muốn được ngưng tụ và/hoặc được tách riêng ra khỏi dòng sản phẩm thu được. Các khí không phải là hydrocarbon được loại bỏ một cách chọn lọc ra khỏi dòng sản phẩm làm giàu thành phần hydrocarbon khí sử dụng tháp hấp thụ và/hoặc màng. Sản phẩm hydrocarbon khí còn lại từ dòng sản phẩm được trộn với dòng khí chứa hydrocarbon mới được gia nhiệt tùy ý sau một chu trình phản ứng. Khác biệt ở

chỗ, quy trình này sử dụng ít nhất một màng để làm tăng hàm lượng oxy của khí chứa oxy và/hoặc để loại bỏ các khí không phải là hydrocacbon ra khỏi dòng sản phẩm nêu trên. Trong quy trình tinh chế, nhiều màng được sử dụng theo kiểu nối tiếp. Trong quy trình tinh chế khác, nhiều màng được sử dụng theo kiểu song song. Trong quy trình tinh chế khác nữa, nhóm các màng thứ nhất được sử dụng theo kiểu song song đồng thời với nhóm các màng thứ hai được sử dụng theo kiểu nối tiếp.

Theo một phương án khác, sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất hydrocacbon được oxy hóa. Phương pháp này bao gồm bước cấp dòng khí chứa hydrocacbon được gia nhiệt thứ nhất vào lò phản ứng. Dòng khí chứa oxy được cấp riêng biệt vào lò phản ứng để tạo thành hỗn hợp phản ứng. Dòng khí chứa oxy được tạo ra một cách tùy ý bằng cách cho không khí đi qua một hoặc nhiều màng làm giàu oxy để làm tăng hàm lượng oxy, để oxy hóa một phần dòng khí chứa hydrocacbon trong phản ứng oxy hóa một phần. Một hoặc nhiều hydrocacbon được oxy hóa được tách riêng và/hoặc được ngưng tụ từ dòng sản phẩm. Các khí không phải là hydrocacbon được loại bỏ ra khỏi dòng sản phẩm làm giàu thành phần hydrocacbon khí sử dụng tháp lọc khí và/hoặc màng làm giàu hydrocacbon. Sản phẩm hydrocacbon khí còn lại từ dòng sản phẩm được trộn với dòng khí chứa hydrocacbon mới được gia nhiệt thứ nhất sau một chu trình phản ứng. Khác biệt ở chỗ, ít nhất một màng được sử dụng để làm tăng hàm lượng oxy của dòng khí chứa oxy và/hoặc để loại bỏ các khí không phải là hydrocacbon ra khỏi dòng sản phẩm.

Theo một phương án khác nữa, sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất metanol. Phương pháp này bao gồm bước cấp dòng khí chứa hydrocacbon được gia nhiệt thứ nhất vào lò phản ứng. Dòng khí chứa oxy được cấp riêng biệt vào lò phản ứng mà được tạo ra một cách tùy ý bằng cách cho không khí đi qua một hoặc nhiều màng làm tăng hàm lượng oxy, để oxy hóa dòng khí chứa hydrocacbon, tạo ra dòng sản phẩm, một hoặc nhiều hydrocacbon được oxy hóa bao gồm metanol được tách riêng và/hoặc được ngưng tụ từ dòng sản phẩm này. Cacbon monoxit và/hoặc cacbon đioxit được loại bỏ ra khỏi dòng sản phẩm này bao gồm một hoặc nhiều hydrocacbon được oxy hóa bằng cách sử dụng tháp lọc khí và màng. Sản phẩm hydrocacbon khí còn lại từ dòng sản phẩm được trộn với dòng khí chứa hydrocacbon mới được gia nhiệt thứ nhất sau một chu trình phản ứng.

Một đặc điểm khác của sáng chế là thiết bị sản xuất hydrocacbon được oxy hóa như metanol. Thiết bị này bao gồm lò phản ứng, phương tiện cấp khí chứa hydrocacbon thứ nhất để cấp khí chứa hydrocacbon được gia nhiệt vào lò phản ứng, phương tiện cấp khí chứa oxy vào lò phản ứng, một hoặc nhiều màng tùy ý làm tăng hàm lượng oxy của khí chứa oxy được cấp vào lò phản ứng, thiết bị ngưng tụ và/hoặc tách một hoặc nhiều hydrocacbon được oxy hóa ở dạng lỏng cần thiết từ dòng sản phẩm thu được, tháp lọc khí và/hoặc màng loại bỏ một cách chọn lọc các khí không phải là hydrocacbon từ dòng sản phẩm và phương tiện trộn sản phẩm hydrocacbon khí còn lại từ dòng sản phẩm với dòng khí chứa hydrocacbon mới được gia nhiệt thứ nhất sau một chu trình phản ứng. Khác biệt ở chỗ, thiết bị này được bố trí ít nhất một màng.

Theo một phương án khác của sáng chế, sáng chế đề cập đến hệ thống sử dụng phương pháp nêu trên. Hệ thống này bao gồm lò phản ứng, phương tiện cấp khí chứa hydrocacbon thứ nhất để cấp khí chứa hydrocacbon được gia nhiệt vào lò phản ứng, phương tiện cấp khí chứa oxy vào lò phản ứng, một hoặc nhiều màng làm giàu oxy tùy ý làm tăng hàm lượng oxy của khí chứa oxy được cấp vào lò phản ứng, phương tiện tách và/hoặc ngưng tụ một hoặc nhiều hydrocacbon được oxy hóa ở dạng lỏng từ dòng sản phẩm, tháp lọc khí và/hoặc màng làm giàu hydrocacbon để loại bỏ các khí không phải là hydrocacbon từ dòng sản phẩm và phương tiện trộn sản phẩm hydrocacbon khí còn lại từ dòng sản phẩm với dòng khí chứa hydrocacbon mới được gia nhiệt thứ nhất sau một chu trình phản ứng, hệ thống này có ít nhất một màng.

Như có thể thấy, theo sáng chế, dòng khí chứa hydrocacbon được gia nhiệt và khí chứa oxy được cấp vào lò phản ứng, ở đó sự oxy hóa pha khí của khí chứa hydrocacbon được thực hiện ở nhiệt độ và áp suất cao trong vùng phản ứng.

Tốt hơn là, khí chứa oxy có thể được tạo ra bằng cách cho không khí đi qua một hoặc nhiều màng làm tăng hàm lượng oxy. Hỗn hợp phản ứng được làm nguội và được tách riêng thành các sản phẩm khí và lỏng. Khí có thể được lọc và/hoặc cho đi qua màng để loại bỏ một cách chọn lọc các khí không phải là hydrocacbon và sau đó được dẫn quay trở lại dòng khí chứa hydrocacbon được gia nhiệt trước khi vào chu trình thứ hai của phản ứng.

Giải pháp theo sáng chế là hiệu quả và có lợi về mặt chi phí hơn so với các quy trình của các giải pháp kỹ thuật đã biết. Trước hết, bộ phận PSA/VSA/oxy đông lạnh

(PSA - Pressure-Swing Adsorption - Sự hấp phụ áp suất chuyển đổi/VSA - Vacuum Swing Adsorption - Sự hấp phụ chân không chuyển đổi/oxy đông lạnh) có thể được thay thế một phần hoặc toàn bộ bằng màng với chi phí thấp hơn một cách đáng kể để làm giàu không khí đi vào thiết bị này. Màng cũng có thể có mặt trong chu trình tái sinh, có hoặc không có tháp lọc khí, để loại bỏ hơn nữa nitơ và các khí không phải là hydrocarbon tiềm năng khác như cacbon oxit và/hoặc hydro. Đặc điểm tiếp theo của sáng chế là sử dụng cacbon oxit được tách riêng và hydro để tổng hợp các hydrocarbon được oxy hóa có giá trị. Nhờ các thiết bị này, hiệu quả của cacbon tiếp tục được tăng cường. Có thể là cần thiết, khi các màng ở trạng thái rắn được sử dụng, để loại bỏ sản phẩm hydrocarbon được oxy hóa dạng lỏng bằng cách tách chất lỏng và/hoặc bằng cách ngưng tụ, sau đó tách các thành phần lỏng trước khi việc tiếp xúc được thực hiện với màng. Quá trình này có thể ngăn chặn sự tắc nghẽn màng bất kỳ có thể xảy ra theo cách khác. Mặt khác, các màng lọc chất lỏng có thể có khả năng được sử dụng không cần các bước lọc hoặc ngưng tụ/tách.

Khí cấp chứa hydrocarbon mới cũng có thể được nạp vào dòng tái sinh trước khi tiếp xúc với màng. Khí cấp được nạp trước hay sau khi hệ thống loại bỏ chọn lọc khí không phải hydrocarbon (màng có hoặc không có các tháp lọc khí bổ sung) sẽ phụ thuộc vào thành phần các loại khí và độ chọn lọc của hệ thống loại bỏ khí không phải hydrocarbon. Nguyên liệu cấp hydrocarbon tinh khiết sẽ pha loãng các khí không phải là hydrocarbon trong dòng tái sinh và làm giảm áp suất riêng phần của chúng. Tuy nhiên, một số nguyên liệu sẽ chứa các loại khí mà có thể tách được bằng thiết bị lọc khí/màng. Chẳng hạn, các loại khí nhà máy tinh luyện, khí hóa dầu và khí than cốc thường chứa các olefin, hydro và/hoặc cacbon monoxit sẽ được tách riêng một cách có lợi bởi thiết bị màng/lọc khí và do đó cần phải đưa vào trước khi tiếp xúc với màng/tháp lọc khí nhưng là sau lò phản ứng theo chu trình tái sinh.

Thiết bị này cũng có cơ cấu để cấp vào lò phản ứng chất làm nguội không bị oxy hóa được trộn trực tiếp với hỗn hợp của khí chứa hydrocarbon được gia nhiệt đã nêu và khí chứa oxy đã nêu ở giai đoạn sau của phản ứng để ức chế sự phân hủy formaldehyt. Chất làm nguội có chức năng ức chế sự oxy hóa hoặc sự phân hủy sản phẩm formaldehyt cũng như sự điều chỉnh nhiệt độ của khí sản phẩm trước khi đi vào qua bộ trao đổi nhiệt. Khí hydrocarbon chưa tham gia phản ứng sau đó được xử lý để tách các

sản phẩm lỏng và loại bỏ chọn lọc các loại khí không phải là hydrocacbon trước khi được tái sinh trở lại vào dòng khí chứa hydrocacbon.

Các dấu hiệu mới của sáng chế được xem như các dấu hiệu đặc trưng được nêu cụ thể trong các điểm của yêu cầu bảo hộ kèm theo. Tuy nhiên, chính sáng chế, cả các kết cấu của nó lẫn phương pháp vận hành của nó, cùng với các đối tượng bổ sung và các lợi ích của nó sẽ được hiểu tốt nhất từ phần mô tả dưới đây về các phương án cụ thể khi đọc phần mô tả kết hợp với hình vẽ kèm theo.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Fig.1 là hình vẽ thể hiện sự bố trí các thiết bị trong một ví dụ về phương pháp và thiết bị theo sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các phương án chi tiết, được yêu cầu của sáng chế được bộc lộ ở đây; tuy nhiên, cần phải hiểu rằng, các phương án được bộc lộ chỉ là các phương án tiêu biểu của sáng chế, chúng có thể được thể hiện ở các dạng khác nhau và thay thế cho nhau. Hình vẽ không nhất thiết phải theo cùng tỷ lệ; một số đặc điểm có thể được phóng to hoặc thu nhỏ để thể hiện các chi tiết của các thành phần cụ thể. Do đó, các chi tiết kết cấu và chức năng được bộc lộ ở đây không được hiểu là làm giới hạn mà đơn giản là cơ sở đại diện để chỉ dẫn cho người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này ứng dụng sáng chế theo các cách khác nhau.

Các định nghĩa và các hướng dẫn không giới hạn dưới đây phải được tính đến khi xem xét lại phần mô tả của sáng chế được nêu ra ở đây.

Các đề mục (như "Tình trạng kỹ thuật của sáng chế" và "Bản chất kỹ thuật của sáng chế") và các đề mục phụ bất kỳ được sử dụng ở đây chỉ nhằm để trình bày chung cho các chủ đề trong phạm vi bản mô tả sáng chế và không nhằm giới hạn bản mô tả sáng chế hoặc khía cạnh bất kỳ của sáng chế. Cụ thể là, vấn đề được bộc lộ trong mục "Tình trạng kỹ thuật của sáng chế" có thể bao gồm các khía cạnh công nghệ trong phạm vi sáng chế và có thể không chỉ là trích dẫn lại tình trạng kỹ thuật của sáng chế. Vấn đề được bộc lộ trong mục "Bản chất kỹ thuật của sáng chế" không phải là phần bộc lộ hết mọi khía cạnh hoặc bộc lộ hết toàn bộ phạm vi của sáng chế hoặc các phương án bất kỳ của sáng chế.

Việc trích dẫn các tài liệu tham khảo ở đây không tạo ra sự thừa nhận rằng các tài liệu tham khảo đó là các giải pháp kỹ thuật đã biết của sáng chế hoặc sự liên quan bất kỳ đến khả năng bảo hộ sáng chế của sáng chế được bộc lộ ở đây.

Phần mô tả và các ví dụ cụ thể, trong khi chỉ ra các phương án của sáng chế, được dự định chỉ minh họa và không nhằm giới hạn phạm vi của sáng chế. Hơn nữa, trích dẫn lại một số các phương án có các đặc điểm được nêu không nhằm loại trừ các phương án khác có các đặc điểm bổ sung hoặc các phương án khác cùng với các phương án kết hợp khác nhau của các đặc điểm được nêu.

Như được sử dụng ở đây, các thuật ngữ "được ưu tiên" và "tốt hơn là" đề cập đến các phương án của sáng chế tạo ra các lợi ích nhất định, trong các hoàn cảnh cụ thể. Tuy nhiên, các phương án khác cũng có thể được ưu tiên, trong các hoàn cảnh giống nhau hoặc khác nhau. Tiếp theo, việc lặp lại một hoặc nhiều phương án được ưu tiên không ngụ ý rằng các phương án khác là không hữu ích và không nhằm loại trừ các phương án khác ra khỏi phạm vi của sáng chế.

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ "bao gồm," và các biến thể của nó, được dự định là không giới hạn, sao cho việc lặp lại các dấu hiệu trong danh sách không phải là việc loại trừ các dấu hiệu tương tự khác mà chúng có thể là hữu ích trong các chế phẩm, các vật liệu, các thiết bị và các phương pháp của sáng chế.

Các ví dụ và các phương án khác được mô tả ở đây là với mục đích minh họa và không nhằm giới hạn việc mô tả toàn bộ phạm vi các thành phần và các phương pháp của sáng chế. Những phương án thay đổi, các phương án biến đổi và các phương án thay thế của các phương án, các vật liệu, các thành phần và các phương pháp cụ thể có thể được thực hiện trong phạm vi của sáng chế, với các kết quả hầu như tương tự.

Các phương án đề cập đến sự chuyển hóa oxy hóa trực tiếp của ít nhất một hydrocacbon thành ít nhất một hydrocacbon được oxy hóa. Sự chuyển hóa oxy hóa trực tiếp của metan thành metanol và được oxy hóa là đích chuyển hóa trọng tâm của công nghệ.

Theo một phương án của sáng chế, hệ thống lò phản ứng nhỏ gọn được cải thiện để thực hiện toàn bộ phản ứng để oxy hóa một phần metan và/hoặc khí thiên nhiên thành các hydrocacbon được oxy hóa là được đề xuất. Nói chung, hệ thống này cho phép hỗn hợp khí thiên nhiên và chất oxy hóa đi qua hệ thống lò phản ứng dòng liên tục

được gia nhiệt trong các điều kiện để tối ưu hóa việc tạo ra metanol và điều khiển nhiệt độ lò phản ứng, áp suất tổng và nhiên liệu (ví dụ, không với mục đích giới hạn, khí thiên nhiên) tới tỷ lệ chất oxy hóa để điều chỉnh lượng tương đối của các sản phẩm phản ứng. Phản ứng là sự oxy hóa một phần nhiên liệu hydrocacbon, như khí thiên nhiên bởi chất oxy hóa như oxy, không khí hoặc thành phần chứa oxy thích hợp khác (tốt hơn là oxy trong không khí hoặc tốt nhất là oxy). Hỗn hợp này chứa một lượng dư lớn nhiên liệu (ví dụ, không chỉ giới hạn ở khí thiên nhiên) để ngăn chặn sự oxy hóa quá mức thành các sản phẩm không mong muốn như cacbon đioxit và nước. Có lợi là, hệ thống này là thích hợp đối với các nguồn khí thiên nhiên nhỏ, biệt lập (khí còn sót lại).

Đề cập đến Fig.1, thiết bị sản xuất hydrocacbon được oxy hóa, như metanol, được đề xuất. Những sự cải thiện theo phương án này đề cập đến sự kết hợp các màng chọn lọc ứng dụng được cho các hệ thống và các phương pháp được nêu trong các patent Mỹ số 7179843, 7456327, 7578981, 7642293 và 7687669 và các công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 20060204413, 20060223892, 200638283, 20070100005 và 20070166212, toàn bộ được kết hợp ở đây bằng cách viện dẫn. Hệ thống 10 bao gồm lò phản ứng 12 để oxy hóa pha khí của khí chứa hydrocacbon. Dòng khí chứa hydrocacbon 13 (thổi qua van 14 và phương tiện gia nhiệt 18) và dòng khí chứa oxy 20 được dẫn vào lò phản ứng 12. Theo một phương án, dòng khí chứa hydrocacbon 13 bao gồm một hoặc nhiều alken C_{1-5} (ví dụ, metan, etan, propan, v.v.). Thông thường, dòng khí chứa hydrocacbon 13 được gia nhiệt. Cần hiểu rằng, sự gia nhiệt này có thể được tạo ra bởi sự tác động của máy nén lên khí chứa hydrocacbon. Theo một phương án, dòng khí chứa oxy đi vào lò phản ứng 12 chứa từ 20% thể tích đến 100% thể tích oxy. Theo một phương án khác, dòng khí chứa oxy đi vào lò phản ứng 12 chứa nhỏ hơn 80% thể tích nitơ. Như được mô tả chi tiết dưới đây, khí chứa oxy tốt hơn là có trên 30% thể tích hàm lượng oxy và tốt hơn nữa là trên 80% hàm lượng oxy, làm giảm sự tích tụ các loại khí trơ trong chu trình tuần hoàn. Lò phản ứng 12 còn tùy ý tiếp nhận dòng khí chứa hydrocacbon làm nguội từ van 14 để làm giảm nhiệt độ của các sản phẩm phản ứng trong quá trình vận hành của thiết bị này.

Lò phản ứng 12 nối thông chất lưu với máy nén 24 để cấp khí chứa oxy được nén. Áp suất của khí nguyên liệu chứa hydrocacbon cũng được tăng lên nhờ sử dụng máy nén 26 để cấp khí nén. Bộ phận 28 là thiết bị hoặc cụm thiết bị được tạo kết cấu để

tách theo cách chọn lọc các khí không phải là hydrocacbon và các sản phẩm từ thành phần khí tái sinh chứa hydrocacbon. Cụ thể là, khí nguyên liệu chứa hydrocacbon được trộn với khí hydrocacbon sạch từ bộ phận tách loại bỏ chọn lọc chất không phải hydrocacbon 30 thể hiện như chu trình tái sinh 32. Về sự tinh chế, bộ phận tách loại bỏ chọn lọc chất không phải hydrocacbon 30 là thiết bị màng/tháp lọc khí. Khí nguyên liệu chứa hydrocacbon và/hoặc khí hydrocacbon sạch từ bộ phận tách loại bỏ chọn lọc chất không phải hydrocacbon 30 được gia nhiệt bởi các chất khí sản phẩm phản ứng nóng trong bộ trao đổi nhiệt dòng giao nhau 34. Phương tiện gia nhiệt sơ bộ 18 đóng vai trò tiếp tục gia nhiệt dòng chứa hydrocacbon trong quá trình khởi động. Trong trường hợp dòng khí nguyên liệu chứa hydrocacbon 31 có hàm lượng đáng kể các loại khí không phải là hydrocacbon, thì dòng này có thể được nạp vào chu trình tái sinh 32 ở phía sau bộ ngưng tụ 38 và trước khi đi vào bộ phận tách loại bỏ chọn lọc chất không phải hydrocacbon 30 để loại bỏ các khí không phải là hydrocacbon. Thiết bị này có thiết bị trao đổi nhiệt 34 để làm nguội hỗn hợp dòng sản phẩm phản ứng và gia nhiệt hỗn hợp dòng chất phản ứng. Thiết bị làm nguội bổ sung 40 làm nguội dòng sản phẩm trước khi đi vào bộ ngưng tụ một phần 38.

Trong quá trình vận hành, dòng khí nguyên liệu chứa hydrocacbon có hàm lượng metan, chẳng hạn lên đến 99% và dòng sản phẩm hydrocacbon được khử được cấp từ hệ thống tạo khí hoặc nguồn khác bất kỳ vào phương tiện gia nhiệt 18, trong đó dòng sản phẩm được gia nhiệt đến nhiệt độ 430- 470° C. Khí chứa hydrocacbon được gia nhiệt sau đó được cấp vào lò phản ứng 12. Không khí giàu oxy được nén tới áp suất chẳng hạn, 7-8 MPa và với tỷ lệ nằm trong khoảng từ 20% đến khoảng 100% oxy, được cấp bởi máy nén 24 và cũng vào lò phản ứng 12. Sự oxy hóa metan thành metanol hoặc metanol và formaldehyt diễn ra trong lò phản ứng 12. Để giới hạn lượng nitơ trong hệ thống 10 này, chẳng hạn, dưới khoảng 30%> đến khoảng 40%> hoặc làm giảm nhu cầu loại bỏ nitơ của cụm màng 44, kết cấu của cụm màng 46 có thể được cải biến để tạo oxy có độ tinh khiết lớn hơn và như vậy là làm giảm lượng nitơ trong thiết bị này. Về vấn đề này, cụm màng 44 bao gồm màng làm giàu oxy.

Dòng thứ hai tùy ý của chất làm nguội có nhiệt độ thấp hơn (ví dụ, lạnh) so với các chất khí được cấp qua bộ trao đổi nhiệt dòng giao nhau 40 và phương tiện gia nhiệt 18 vào lò phản ứng 12 có thể được cấp vào lò phản ứng 12. Dòng này được điều chỉnh bởi van 14. Dòng lạnh này có thể, chẳng hạn, bao gồm dòng hydrocacbon nguyên liệu,

dòng được tái sinh hoặc một phần hoặc sự kết hợp của cả hai. Chất làm nguội có chức năng làm giảm nhiệt độ của metan được oxy hóa một phần làm giảm sự oxy hóa liên tục hoặc sự phân hủy formaldehyt được tạo ra bất kỳ. Chất làm nguội có thể cũng điều chỉnh sự truyền nhiệt đối với bộ trao đổi nhiệt kiểu giao nhau 34. Bằng cách đưa chất làm nguội vào, như khí chứa hydrocacbon nguội, nhiệt độ của phản ứng bị giảm ít nhất 30°C trong phạm vi bình phản ứng, chẳng hạn, 30-90°C. Theo một phương án, dòng khí chứa hydrocacbon thứ hai được cấp vào lò phản ứng sau dòng khí chứa hydrocacbon được gia nhiệt thứ nhất và dòng khí chứa oxy ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ của dòng khí chứa hydrocacbon được gia nhiệt thứ nhất. Theo một phương án, dòng khí chứa hydrocacbon thứ hai bao gồm một hoặc một các alken C₁₋₅ (ví dụ, metan, etan, propan, v.v.). Theo phương án khác, dòng khí chứa hydrocacbon thứ hai được cấp vào lò phản ứng ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0°C đến 100°C. Có lợi là, dòng khí chứa hydrocacbon thứ hai được điều chỉnh để làm giảm bớt sự phân hủy của formaldehyt trong lò phản ứng.

Trong bộ ngưng tụ một phần 38, nước và chất oxy hóa dạng lỏng được tách riêng ra khỏi hỗn hợp khí của các hydrocacbon cũng như các khí không phải là hydrocacbon như nitơ, hydro, hydro sulfua, cacbon monoxit và cacbon đioxit. Bộ ngưng tụ một phần 38 tốt hơn là đẳng áp, ngược với quá trình đẳng nhiệt, để tránh các tổn hao về áp suất.

Việc xử lý các dòng chất lỏng trước hết bao gồm trống bốc hơi nhanh 50 để loại bỏ các chất khí hòa tan trong các thành phần lỏng được theo bởi cột tháp cất 60 trong đó các rượu nhẹ được tách riêng từ các aldehyt và nước. Các aldehyt, các rượu cao hơn và nước đi ra từ đáy cột 60 theo dòng 3, mà sau đó được xử lý tiếp để làm sạch các thành phần cụ thể và/hoặc sử dụng các sản phẩm này để sản xuất các sản phẩm có giá trị cao hơn.

Hỗn hợp phản ứng được cấp vào bộ trao đổi nhiệt 34 để truyền nhiệt đến dòng vào lò phản ứng từ hỗn hợp phản ứng đi ra từ lò phản ứng và sau khi tiếp tục làm nguội, được cấp vào bộ ngưng tụ một phần 38. Việc tách hỗn hợp thành các thành phần bay hơi cao và thấp (tương ứng là khí khô và chất lỏng nguyên liệu) được thực hiện trong bộ ngưng tụ một phần 38, trong đó các aldehyt cũng được thu hồi. Khí khô được đưa vào bộ phận tách loại bỏ chọn lọc chất không phải hydrocacbon 30 (màng hoặc màng

và tháp lọc khí), trong khi các chất lỏng nguyên liệu từ bộ ngưng tụ 38 được cấp vào trống bốc hơi nhanh 50.

Để giảm thiểu sự tích tụ của các khí không phải hydrocacbon không mong muốn trong chu trình, màng tách không khí 46 (tức là, màng làm giàu hydrocacbon) có thể tách nitơ ra khỏi oxy để tạo ra dòng giàu oxy 20. Cụ thể là, màng tách không khí 46 được sử dụng để làm tăng hiệu suất của quá trình này của hệ thống 10 bằng cách tạo oxy với độ tinh khiết cao hơn so với độ tinh khiết của oxy không khí (21% thể tích oxy, 78% thể tích nitơ, 1% thể tích argon). Màng được ưu tiên sử dụng hơn so với các thiết bị như thiết bị hấp phụ áp suất chuyển đổi (PSA) (sau đây gọi là "PSA - Pressure-Swing Adsorption - Sự hấp phụ áp suất chuyển đổi"), sự hấp phụ chân không chuyển đổi (VSA) (sau đây được gọi là "VSA - Vacuum Swing Adsorption - Sự hấp phụ chân không chuyển đổi") hoặc sự tách đông lạnh, tất cả đều tốn kém từ cả về góc độ đầu tư lắp ráp lẫn vận hành. Màng 44 tạo sự loại bỏ không phải hydrocacbon chọn lọc nhằm ngăn chặn sự tích tụ nitơ trong chu trình tái sinh 32.

Thông thường, không khí được cho đi qua màng tách 46 làm giàu hàm lượng oxy; chẳng hạn, bằng cách loại bỏ ít nhất một phần nitơ hiện có. Các màng thích hợp đối với mục đích này bao gồm các màng vận chuyển ion gồm bao gồm các kim loại oxit như nhôm oxit và titan oxit thường có khả năng tạo oxy với độ tinh khiết cao. Zircon oxit trên cơ sở các vật liệu màng tách oxy cũng thể hiện độ ổn định hóa học và các đặc tính cơ học tốt. Theo phương án thay đổi khác, màng tách 46 bao gồm các polyme như các polyimide nhằm tăng cường hàm lượng oxy.

Trong các thiết bị này, oxy được thẩm chọn lọc qua màng để tạo thành dòng thẩm thấu giàu oxy áp suất thấp và dòng giữ nitơ giàu áp suất cao. Độ tinh khiết thông thường đối với thiết bị một màng làm giàu nằm trong khoảng từ 35 đến 45 phần trăm thể tích oxy. Mức độ làm giàu phụ thuộc vào các thông số như lưu lượng dòng và áp suất chênh lệch trên màng. Một số hệ thống màng sự tái sinh là khả thi về mặt kỹ thuật mặc dù các chi phí tái nén và sự thu hồi oxy phải được tính đến. Thực tế chung hiện tại là sử dụng các màng này như các cụm tạo nitơ với các mục đích làm sạch và che phủ. Do đó, các màng này là sẵn có và với chi phí thấp. Cũng khả thi khi sử dụng màng kết hợp với kỹ thuật đông lạnh hoặc kỹ thuật hấp thu trên cơ sở ASU nhằm làm giảm các chi phí đầu tư và tạo oxy với độ tinh khiết trung bình như 45-80 phần trăm thể tích. Cần

hiểu rằng, hệ thống theo phương án này có thể được liên kết với thiết bị sản xuất nitơ mà thông khí oxy nhờ đó tạo nguồn oxy để sản xuất oxy được bão hòa.

Như được nêu trên, bộ phận 28 thể hiện thiết bị hoặc nhóm các thiết bị được tạo kết cấu để tách chọn lọc các khí không phải là hydrocacbon và các sản phẩm ra khỏi thành phần khí tái sinh chứa hydrocacbon. Cụ thể là, bộ phận tách loại bỏ chọn lọc chất không phải hydrocacbon 30 thể hiện các thiết bị được kết cấu loại bỏ một cách chọn lọc các khí không phải là hydrocacbon ra khỏi chu trình tái sinh 32. Bộ phận 30 có dạng cụm tách màng 44 riêng hoặc được kết hợp với tháp lọc khí như được thể hiện bởi bình chứa 54. Theo một phương án, bộ phận tách loại bỏ chọn lọc chất không phải hydrocacbon 30 được sử dụng để điều chỉnh lượng phần trăm của các khí không phải là hydrocacbon trong chu trình tái sinh bao gồm nitơ, hydro, hydro sulfua, cacbon monoxit và cacbon đioxit. Về vấn đề này, cần hiểu rằng, nitơ phải được loại bỏ để ngăn chặn sự tích tụ trong chu trình tái sinh 32. Theo thực tế đã biết, chỉ có phương pháp hiệu quả về mặt chi phí để loại bỏ nitơ là bằng cách lọc một phần dòng khí tái sinh. Việc loại bỏ nitơ không có màng là vấn đề đặc biệt. Các lựa chọn bao gồm hấp phụ áp suất chuyển đổi (PSA), các thiết bị đông lạnh và có thể là lọc khí phản ứng sử dụng dung môi thích hợp được phát triển trong tương lai. PSA là không thực tế khi dùng làm phương pháp loại bỏ nitơ khi chi phí vận hành hiện tại là cao với sự chuyển hóa thấp, các đặc tính tái sinh cao của quá trình oxy hóa một phần trực tiếp. Sự loại bỏ nitơ đông lạnh cũng đòi hỏi các chi phí vận hành quá mức để đạt được nhiệt độ cần thiết để tách. Một ví dụ về công nghệ hấp thụ nitơ được sử dụng theo phương án này làm tăng hàm lượng oxy của khí chứa oxy được đề xuất theo patent Mỹ số 6136222 mô tả phức kim loại chuyển tiếp hấp thụ nitơ sử dụng các phối tử khác nhau như các phối tử phosphin hữu cơ. Dung dịch này tác động như chất hấp thụ trong cột tinh cất dòng ngược được sử dụng để lọc khí tái sinh mặc dù điều này yêu cầu sự tái tạo chất hấp thụ theo dòng và không chịu được các mức cao của CO và O₂.

Bộ phận 28 bao gồm bộ phận tách loại bỏ chọn lọc chất không phải hydrocacbon 30 có chức năng loại bỏ các khí không phải là hydrocacbon mà cả các sản phẩm phụ của phản ứng oxy hóa một phần và các tạp chất được đưa vào qua khí cấp và/hoặc các dòng khí chứa oxy. Cụm màng 44 có chức năng loại bỏ nitơ, hydro và/hoặc cacbon oxit. Sự kết hợp với tháp lọc khí 54 cũng có thể được sử dụng để loại bỏ các chất khí này và của các tạp chất khác, bao gồm các hợp chất chứa lưu huỳnh có thể là màng có

thể gây độc. Về vấn đề này, tháp lọc khí 54 sử dụng cả nước và metanol ở mức áp suất nằm giữa khoảng 7 đến khoảng 8 MPa và ở nhiệt độ ở giữa khoảng 0°C và khoảng 50°C để hấp thu cacbon đioxit và formaldehyt được hydrat hóa. Khi một phần khí không phải là hydrocacbon được loại bỏ để ngăn chặn sự tái tích tụ quá mức, thì dòng khử của khí hydrocacbon được tái sinh bằng cách trộn dòng khử với dòng khí nguyên liệu chứa hydrocacbon hoặc là trước hoặc là trong phạm vi lò phản ứng bằng cách làm nguội, nếu cần thiết. Nếu cần thiết, như trong trường hợp các tạp chất quá mức trong khí cấp, khí cấp này có thể được kết hợp với khí tái sinh sau khi đi ra từ bộ ngưng tụ 38 và trước khi đi vào bộ phận tách loại bỏ chọn lọc chất không phải hydrocacbon 30, theo dòng 58. Hydrocacbon nguyên liệu và các dòng khử, độc lập hoặc theo sự kết hợp sau đó được cho vào lò phản ứng 12 sau khi được gia nhiệt bởi bộ trao đổi nhiệt 34 và phương tiện gia nhiệt 18 như được mô tả trên đây. Cột tháp cất 60 được sử dụng để tách các rượu (thành phần nhẹ then chốt) từ nước và formaldehyt được hydrat hóa.

Để loại bỏ chọn lọc cacbon monoxit bằng tháp lọc khí 54, nhiều patent mô tả việc sử dụng dung dịch phức chất CuCl CO . Đến nay, chỉ quy trình Cosolv được thương mại hóa. Toluene hấp thụ chọn lọc metan ở các giá trị áp suất được sử dụng trong sáng chế. Tiếp theo, các vấn đề ăn mòn và sự không tương thích sẽ cản trở việc sử dụng công nghệ này trong thiết bị đã nêu. Đồng (I) là không ổn định và có xu hướng không tỷ lệ với đồng nguyên tố và Cu(II) , do đó làm thoái biến dung môi. Ví dụ, patent Mỹ số 4508694 đề xuất giải pháp giải quyết vấn đề không theo tỷ lệ bằng cách sử dụng tác nhân ổn định bổ sung vào axetoaxetonat được flo hóa. Axetoaxetonat được halogen hóa tạo phức chất CO với CuCl trong cột tinh cất dòng đối nhau. Các nhược điểm bao gồm chi phí cao và sự khó khăn của việc tổng hợp chất hấp thu cũng như độ hòa tan metan cao đối với nhiều dung môi được nêu tên làm ổn định thiết bị này. Các dung môi trên cơ sở selen tiếp theo có thể được sử dụng có thể chịu được sự cacbo hóa.

Việc sử dụng ít nhất một màng để loại bỏ chọn lọc các khí không phải là hydrocacbon trong chu trình tái sinh 32, cụ thể là cacbon monoxit, cacbon đioxit, hydro sulfua, hydro và nitơ, sẽ cho phép làm tăng hiệu suất cũng như việc sử dụng các nguồn oxy có hàm lượng nhỏ hơn. Trong một số các vật liệu màng, CO có đặc tính khá giống với N_2 về tính chọn lọc và tính thấm thấu. Các màng tách cacbon đioxit từ khí thiên nhiên là khả dụng từ những năm 1980 và thường chứa xenluloza axetat, các polyimide và perfloropolyme. Các màng tách hydro bao gồm các kim loại mật độ cao, vật liệu vô cơ

nano xốp, các polyme hữu cơ và các màng vận chuyển ion mật độ cao trên cơ sở các vật liệu dẫn proton; các vật liệu composit bao gồm sự kết hợp của các nhóm vật liệu chính này cũng trở nên thông dụng hơn.

Các bộ phận có gắn màng thích hợp để loại bỏ các khí không phải là hydrocarbon từ thiết bị tái sinh sẽ là lý tưởng khi đưa ra các chất N_2/CH_4 có các độ chọn lọc là lớn hơn 1 nhờ đó thực hiện cùng chức năng loại bỏ cacbon đioxit của chất hấp thu trên cơ sở thiết bị lọc khí. Tiếp theo, CO_2 và H_2 có độ chọn lọc phải lớn hơn nhiều so với metan. Sự tổn hao áp suất trên các màng này phải là tối thiểu nhằm tối thiểu hóa các chi phí tái nén trong thiết bị tái sinh. Tiếp theo, màng phải có MAWP lớn hơn 6 MPa để thích nghi với các điều kiện vận hành tiêu biểu của thiết bị tái sinh.

Mặc dù sự lựa chọn không cao đối với nitơ, độ chọn lọc nitơ của một số vật liệu màng chọn lọc nitơ đối với metan là lớn hơn 2. Các vật liệu màng này cũng có tính chọn lọc cacbon đioxit đối với metan là lớn hơn 20. Mô đun màng này cho phép độ chọn lọc lớn hơn như phương án thay thế cho dòng lọc thô truyền thống. Dòng thẩm thấu thu được sẽ chứa một phần đáng kể metan, được làm giàu các khí không phải là hydrocarbon sao cho nó sẽ thực hiện cùng một chức năng như dòng khí lọc với tính chọn lọc tăng lên đối với các khí không phải là hydrocarbon, sao cho dòng lọc lựa chọn có thể cũng được sử dụng như nguồn nhiên liệu tiềm năng hoặc nguyên liệu để xử lý hóa học bổ sung.

Mặc dù trị số chính được đưa ra trong đó là trong quá trình tách nitơ và CO mà là yếu tố quan tâm ra khỏi hydrocarbon trong thiết bị tái sinh, nhưng các màng này cũng tách các chất khí không phải hydrocarbon khác như cacbon đioxit, hydro và hydro sulfua có tính chọn lọc cao ở bên phía thẩm thấu của màng. Nếu còn dư trong thiết bị tái sinh, các khí không phải là hydrocarbon này ức chế phản ứng oxy hóa một phần, mà khi được loại bỏ có thể còn được sử dụng để nâng cao năng suất của các sản phẩm hydrocarbon được oxy hóa.

Một vấn đề liên quan khác là sự tích tụ cacbon đioxit mà cho đến nay đã loại bỏ được bằng hoặc là quá trình hấp phụ hoặc dòng lọc. Cacbon đioxit có thể được tích tụ như sau: khi đi qua một lần, một phần thường là dưới 60% thể tích phụ thuộc vào tỷ lệ tái sinh và oxy trên tỷ lệ hydrocarbon của metan được oxy hóa thành cacbon monoxit nhờ một phần nguồn oxy nạp vào. Khi đi qua lần sau, một phần cacbon monoxit này

nếu không được loại bỏ thì sẽ tiếp tục được oxy hóa với cacbon đioxit nhờ oxy được đưa vào bổ sung. Điều này làm tăng nhu cầu đối với oxy có giá trị. Ngoài ra, oxy có thể được tiêu thụ một cách không hợp lý nếu hydro còn lại trong chu trình vì nó phải biến đổi chọn lọc thành nước sau khi oxy đi qua lò phản ứng. Do đó, trước sáng chế, quy trình oxy hóa một phần hỗn hợp hydrocacbon như khí thiên nhiên thành chất oxy hóa dạng lỏng là không hiệu quả như mong muốn do sự tiêu thụ oxy không cần thiết và việc tạo ra không mong muốn cacbon oxit làm giảm năng suất của các hydrocacbon được oxy hóa cần thiết.

Phần khí không phải là hydrocacbon được loại bỏ ra khỏi chu trình tái sinh có thể tiếp tục được xử lý trong lò phản ứng 70 để tạo ra các sản phẩm có giá trị cao hơn như sẽ được mô tả dưới đây. Theo một phương án tinh chế khác, một hoặc nhiều khí không phải là hydrocacbon tách được được chuyển hóa thành hydrocacbon có thể được sử dụng làm một phần dòng khí chứa hydrocacbon mới được gia nhiệt thứ nhất.

Khi tháp hấp thụ 54 được sử dụng cùng với cụm màng 44, sự biến đổi lưu lượng dòng chất hấp thụ hoặc nhiệt độ vận hành của tháp tinh chế có thể được sử dụng để đáp ứng các yêu cầu hấp thụ tối thiểu. Nếu mong muốn vận hành với lưu lượng dòng chất hấp thụ cực thấp, thì nhiệt độ thấp hơn có thể được sử dụng, như xảy ra đối với một số các dung môi vật lý, chẳng hạn như, các dung môi chứa metanol. Cần hiểu rằng, thông thường, chất hấp thụ của tháp lọc khí phản ứng với một hoặc nhiều khí không phải là hydrocacbon theo phản ứng thuận nghịch. Nếu mong muốn vận hành ở nhiệt độ môi trường hoặc các nhiệt độ đạt được qua nước làm nguội tiêu biểu, thì lưu lượng dòng cao có thể được sử dụng, chẳng hạn, mười lần lưu lượng dòng đối với nhiệt độ là 0°C. Theo một kịch bản khác, dòng chất lỏng lọc khí được bão hòa 74 và các dòng sản phẩm được bão hòa chất dịch 78 được khử khí trong trống bốc hơi nhanh 50 và các rượu nhẹ được tách riêng một phần từ các aldehyt và nước trong cột tháp cất 60. Theo một phương án tinh chế khác, tháp lọc khí sử dụng formaldehyt được hydrat hóa như chất hấp thụ để loại bỏ hydro sulfua và/hoặc lưu huỳnh đioxit.

Có lợi nếu, lò phản ứng 70 có thể kết hợp nhiều quy trình khác nhau sử dụng dòng không phải là hydrocacbon chủ yếu là dạng khí 72, bao gồm cụ thể là nitơ, hydro, cacbon monoxit và/hoặc cacbon đioxit, để tổng hợp các sản phẩm có giá trị hơn. Các sản phẩm này bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, metanol, khí tổng hợp hoặc các

hỗn hợp của nó, các rượu được trộn hoặc các rượu có tính tương đồng cao hơn, các aldehyt, các axit carboxylic và các este, các cacbonat este, amoniac, v.v.. Một số quá trình trong các quá trình tổng hợp này có thể cũng bao gồm các sản phẩm lỏng được tạo ra như các chất nạp vào phản ứng.

Các điều kiện phản ứng có lợi cho độ chọn lọc tốt nhất đối với metanol và các sản phẩm oxy hóa khác như sau: hỗn hợp phản ứng, sau khi kết hợp dòng cấp hydrocacbon được gia nhiệt và dòng cấp chứa oxy, phải là nằm trong khoảng từ 1% mol đến khoảng 10% mol chất oxy hóa, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2% mol đến khoảng 5% mol chất oxy hóa và tốt nhất là khoảng 2,5% mol chất oxy hóa. Áp suất tuyệt đối của các chất khí trong lò phản ứng thiết bị phải nằm trong phạm vi nằm trong khoảng từ 5 MPa đến khoảng 10 MPa, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5 MPa đến khoảng 9 MPa và tốt nhất là khoảng 8 Mpa. Nhiệt độ thành hệ thống lò phản ứng phải nằm trong phạm vi nằm trong khoảng từ 600⁰ K đến khoảng 900⁰ K và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 723⁰ K đến khoảng 823⁰ K. Tổng thời gian hiện diện trong lò phản ứng phải nằm trong phạm vi nằm trong khoảng từ 1 giây đến khoảng 40 giây, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 giây đến khoảng 10 giây và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 1 giây đến khoảng 2,5 giây.

Đối với sự vận hành liên tục, nhiên liệu (ví dụ, khí thiên nhiên) và chất oxy hóa thường được trộn kỹ. Với mục đích này, khoang trộn/lò phản ứng được sử dụng cho cả quá trình trộn kỹ các thành phần phản ứng lẫn cả việc gây cảm ứng tạo các gốc tự do alkyl (ví dụ, không chỉ giới hạn ở metyl) mà sau đó chứa trong dòng đầu ra từ khoang trộn. Về vấn đề này, khoang trộn do đó tạo ra khoang phản ứng trộn ngược được trộn phun một cách hiệu quả ("khoang phản ứng trộn ngược") trong lò phản ứng thiết bị có khoang phản ứng trộn ngược được trộn phun nối thông chất lỏng với lò phản ứng dòng theo ống dạng tròn để thực hiện toàn bộ phản ứng. Chi tiết về thiết kế mà có thể được sử dụng để tạo khoang trộn ngược này như được nêu trong công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 20070166212, toàn bộ nội dung được kết hợp ở đây bằng cách viện dẫn. Khoang phản ứng trộn ngược được trộn phun có không gian-thời gian, tương ứng với tốc độ cấp được kết hợp của dòng cấp chứa alkan và dòng cấp chứa oxy là nằm trong khoảng từ 0,05 giây đến khoảng 1,5 giây (tốt hơn là không gian-thời gian được dự định là khoảng 0,1 giây) sao cho việc cấp có thể được trộn một cách hiệu quả và sao cho khoảng thời gian ban đầu để tạo các gốc tự do alkyl (ví dụ, không chỉ giới hạn ở các

gốc tự do metyl) có thể được làm cho thích hợp trước khi dòng sản phẩm của khoang phản ứng trộn ngược được trộn phun (metan, oxy và các gốc tự do metyl) được cấp vào lò phản ứng dòng dạng ống để tiếp tục phản ứng thành metanol.

Theo một phương án khác, kiểu khoang phản ứng trộn ngược được trộn phun tạo sự trộn trung gian phun của alkan và các dòng cấp chứa oxy vào các dòng trộn xoáy lốc cùng nhau và khoang phản ứng trộn ngược được trộn phun. Về vấn đề này, việc tạo các gốc tự do metyl được xem là bước phản ứng động học thứ nhất trong nhóm các phản ứng theo bước động học đạt được sự oxy hóa trực tiếp metan thành metanol (một sản phẩm oxy hóa alkyl tương ứng) và sử dụng khoang phản ứng trộn ngược được trộn phun trước lò phản ứng dòng dạng ống có khả năng tạo ra mức độ tự do đối với sự tối ưu hóa độc lập của bước tạo gốc tự do metyl này. Các gốc tự do khác được dẫn xuất từ các alken C₂-C₄ thường sẽ có khoảng thời gian tạo ra ngắn hơn so với gốc tự do metyl trong các điều kiện có thể so sánh được. Sau đó, các phản ứng phụ động học phân nhánh chuỗi tiếp theo (các bước phản ứng phụ động học) chuyển hóa gốc tự do metyl và các thành phần khác của dòng sản phẩm khoang phản ứng trộn ngược được trộn phun thành metanol và các sản phẩm khác; các phản ứng phụ sau này được kiểm soát tốt nhất trong môi trường lò phản ứng dòng dạng ống mà được tiếp nhận theo cách truyền thống metan được trộn lẫn nhưng chưa phản ứng (hoặc ankan khác) và oxy của các thiết bị trước.

Thành lò phản ứng phải là trơ trong môi trường hóa học phản ứng. Vật liệu kết cấu lò phản ứng phải là thép, tốt hơn là thép không gỉ chịu được áp suất tổng cần thiết. Đến mức mà, khi mặt thép làm giảm tính chọn lọc metanol, thì thép tốt hơn là được phủ bằng lớp phủ trơ như Teflon™ hoặc sáp hữu cơ. Các ví dụ khác về các lớp phủ bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, Cotronics Resbond Ultra Temp 904 Zirconia Adhesive & Coating, Cerakote C-7300 Cerakote V-166 và dạng tương tự. Việc gắn Pyrex™ hoặc vòng thạch anh lên lò phản ứng cũng tạo ra bề mặt tương đối trơ.

Theo một phương án khác, tấm chắn chặn dòng (vách ngăn có các lỗ tạo khả năng cho chất lỏng chảy qua) chuyển động được dọc trục một cách thuận tiện sao cho các vị trí tấm chắn khác có thể được triển khai theo kết cấu thông thường hiệu quả về không gian-thời gian trong khoang phản ứng trộn ngược được trộn phun trước quá trình ví dụ vận hành hoặc trong quá trình vận hành.

Theo một phương án khác, tấm chắn chặn dòng tiếp tục tiếp cận gần với thành phần gây tắc mà có thể chuyển động được dọc trục một cách thuận tiện sao cho các đường dẫn qua của vách ngăn thay đổi được (vách ngăn) có thể được xác định bằng cách chặn một phần các lỗ thông trên tấm chắn (vách ngăn) theo cách tạo kết cấu truyền thống hiệu quả về không gian-thời gian trong khoang phản ứng trộn ngược được trộn phun trước quá trình vận hành hoặc trong quá trình vận hành; đặc điểm này tạo ra mức độ tự do khác đối với việc điều khiển vận hành.

Metanol và các sản phẩm oxy hóa khác có thể trải qua quá trình phân hủy nhiệt trong điều kiện nhiệt độ cao của lò phản ứng dòng dạng ống, dẫn đến sự tổn hao sản phẩm. Sự phân hủy này được giảm thiểu bằng cách làm nguội các chất chứa trong lò phản ứng ở vị trí ngay dòng đầu ra từ "điểm nóng". Vì việc làm nguội thành là không đáp ứng đủ, nên phương án được ưu tiên sử dụng sự phun khí lạnh bởi cơ cấu ống tròn mà vị trí dọc trục của nó cũng có thể được thay đổi nhờ cơ cấu bịt trượt. Khí lạnh tốt hơn là khí thiên nhiên, nhưng cacbon đioxit, nitơ hoặc khí trơ khác cũng có thể được sử dụng.

Mặc dù các phương án minh họa được mô tả trên đây, nhưng các phương án này không được dự định để mô tả tất cả các dạng có thể có của sáng chế. Hơn nữa, các thuật ngữ được sử dụng trong bản mô tả là các từ để minh họa sáng chế chứ không phải để giới hạn sáng chế và cần phải hiểu rằng, các phương án khác nhau có thể được thực hiện mà không nằm ngoài phạm vi của sáng chế. Ngoài ra, các dấu hiệu của các phương án thực hiện khác nhau có thể được kết hợp để tạo thành các phương án khác của sáng chế.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất hydrocarbon được oxy hóa bao gồm các bước:

- a) cấp dòng khí chứa hydrocarbon được gia nhiệt thứ nhất vào lò phản ứng;
- b) cấp riêng biệt dòng khí chứa oxy vào lò phản ứng để tạo thành hỗn hợp phản ứng, dòng khí chứa oxy được tạo ra bằng cách cho không khí đi qua một hoặc nhiều màng làm giàu oxy để làm tăng hàm lượng oxy, để oxy hóa một phần dòng khí chứa hydrocarbon được gia nhiệt thứ nhất trong phản ứng oxy hóa một phần;
- c) tách và/hoặc ngưng tụ một hoặc nhiều hydrocarbon được oxy hóa từ dòng sản phẩm;
- d) loại bỏ các khí không phải là hydrocarbon từ dòng sản phẩm để làm giàu phân đoạn hydrocarbon khí bằng cách sử dụng tháp lọc khí và/hoặc màng làm giàu hydrocarbon; và
- e) trộn sản phẩm hydrocarbon khí còn lại từ dòng sản phẩm với dòng khí chứa hydrocarbon mới được gia nhiệt thứ nhất sau một chu trình phản ứng;

trong đó ít nhất một màng được sử dụng để làm tăng hàm lượng oxy trong bước b) và/hoặc để loại bỏ các khí không phải là hydrocarbon trong bước d).

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó trong bước b), một hoặc nhiều màng được sử dụng để làm tăng hàm lượng oxy của dòng khí chứa oxy đi vào lò phản ứng.

3. Phương pháp theo điểm 2, trong đó dòng khí chứa oxy với lượng oxy nằm trong khoảng từ 20% đến 100% đi vào lò phản ứng.

4. Phương pháp theo điểm 2, trong đó dòng khí chứa oxy chứa lượng nitơ nhỏ hơn 80% đi vào lò phản ứng.

5. Phương pháp theo điểm 2, trong đó nhiều màng được sử dụng theo kiểu nối tiếp.

6. Phương pháp theo điểm 1, trong đó trong bước d), màng làm giàu hydrocarbon được sử dụng để loại bỏ các khí không phải là hydrocarbon.

7. Phương pháp theo điểm 6, trong đó sau khi tách các khí không phải là hydrocarbon bằng cách sử dụng màng làm giàu hydrocarbon, khí thu được chứa phân đoạn hydrocarbon khí.

8. Phương pháp theo điểm 6, trong đó một hoặc nhiều chất khí bao gồm ít nhất một trong số cacbon monoxit, cacbon đioxit, hydro và nitơ.
9. Phương pháp theo điểm 1, trong đó trong bước d), cả màng làm giàu hydrocacbon lẫn tháp lọc khí được sử dụng để loại bỏ các khí không phải là hydrocacbon.
10. Phương pháp theo điểm 9, trong đó tháp lọc khí được sử dụng để loại bỏ cacbon oxit.
11. Phương pháp theo điểm 1, trong đó trong bước d), màng làm giàu hydrocacbon, mà không phải tháp lọc khí, được sử dụng để loại bỏ các khí không phải là hydrocacbon.
12. Phương pháp theo điểm 1, trong đó một hoặc nhiều khí không phải là hydrocacbon tách được được chuyển hóa thành hydrocacbon mà có thể được sử dụng làm một phần dòng khí chứa hydrocacbon được gia nhiệt thứ nhất.
13. Phương pháp theo điểm 12, trong đó một hoặc nhiều khí không phải là hydrocacbon tách được bao gồm cacbon monoxit, cacbon đioxit và/hoặc hydro.
14. Phương pháp theo điểm 1, trong đó một hoặc nhiều khí không phải là hydrocacbon tách được được chuyển hóa thành sản phẩm hydrocacbon được oxy hóa.
15. Phương pháp theo điểm 14, trong đó một hoặc nhiều khí không phải là hydrocacbon tách được bao gồm cacbon monoxit, cacbon đioxit và/hoặc hydro.
16. Phương pháp theo điểm 1, còn bao gồm bước cấp dòng khí chứa hydrocacbon thứ hai vào lò phản ứng sau khi cấp dòng khí chứa hydrocacbon được gia nhiệt thứ nhất và dòng khí chứa oxy, ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ của dòng khí chứa hydrocacbon được gia nhiệt thứ nhất.
17. Phương pháp theo điểm 16, trong đó dòng khí chứa hydrocacbon thứ hai được cấp vào lò phản ứng ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0°C đến 100°C .
18. Phương pháp theo điểm 16, trong đó dòng khí chứa hydrocacbon thứ hai được điều chỉnh để làm giảm sự phân hủy của formaldehyt trong lò phản ứng.
19. Phương pháp theo điểm 18, trong đó nhiệt độ hỗn hợp phản ứng được giảm ít nhất 30°C trong bình phản ứng.
20. Phương pháp theo điểm 1, trong đó quá trình oxy hóa là oxy hóa một phần mà không có chất xúc tác và trong đó hỗn hợp là hầu như đồng nhất.

21. Phương pháp theo điểm 1, trong đó nhiệt được truyền từ dòng sản phẩm đến dòng khí chứa hydrocarbon được gia nhiệt thứ nhất.
22. Phương pháp theo điểm 1, trong đó quá trình oxy hóa xảy ra ở áp suất nằm trong khoảng từ 5 đến 9 MPA.
23. Phương pháp theo điểm 1, trong đó quá trình oxy hóa được tiến hành trong lò phản ứng ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 430°C đến 470°C.
24. Phương pháp theo điểm 1, trong đó dòng khí chứa hydrocarbon được gia nhiệt thứ nhất đi vào trong khoảng thời gian của trình chu trình thứ nhất chứa một hoặc nhiều khí không phải là hydrocarbon mà có thể được loại bỏ bởi tháp lọc khí và/hoặc màng làm giàu hydrocarbon sau phản ứng oxy hóa một phần.
25. Hệ thống sản xuất hydrocarbon được oxy hóa bao gồm:
- lò phản ứng;
 - phương tiện cấp khí chứa hydrocarbon thứ nhất để cấp khí chứa hydrocarbon được gia nhiệt vào lò phản ứng;
 - phương tiện cấp khí chứa oxy vào lò phản ứng;
 - một hoặc nhiều màng làm giàu oxy để làm tăng hàm lượng oxy của khí chứa oxy được cấp vào lò phản ứng;
 - phương tiện tách và/hoặc ngưng tụ một hoặc nhiều hydrocarbon được oxy hóa, dạng lỏng từ dòng sản phẩm;
 - tháp lọc khí và/hoặc màng làm giàu hydrocarbon để loại bỏ các khí không phải là hydrocarbon từ dòng sản phẩm; và
 - phương tiện trộn sản phẩm hydrocarbon khí còn lại từ dòng sản phẩm với dòng khí chứa hydrocarbon mới được gia nhiệt thứ nhất sau một chu trình phản ứng, hệ thống này có ít nhất một màng.
26. Hệ thống theo điểm 25, trong đó hệ thống này bao gồm một hoặc nhiều màng để làm tăng hàm lượng oxy của khí chứa oxy được cấp vào lò phản ứng.
27. Hệ thống theo điểm 26, trong đó hệ thống này bao gồm nhiều màng theo kiểu nối tiếp.

28. Hệ thống theo điểm 25, trong đó hệ thống này bao gồm màng làm giàu hydrocacbon để loại bỏ các khí không phải là hydrocacbon từ dòng sản phẩm.

29. Hệ thống theo điểm 28, trong đó hệ thống này còn bao gồm tháp lọc khí để loại bỏ cacbon oxit từ dòng sản phẩm.

30. Hệ thống theo điểm 25, trong đó hệ thống này bao gồm một hoặc nhiều màng làm giàu oxy để làm tăng hàm lượng oxy của khí chứa oxy được cấp vào lò phản ứng và màng làm giàu hydrocacbon để loại bỏ các khí không phải là hydrocacbon từ dòng sản phẩm.

31. Hệ thống theo điểm 25, trong đó hệ thống này còn bao gồm phương tiện cấp khí chứa hydrocacbon thứ hai sau khi cấp khí chứa hydrocacbon được gia nhiệt và khí chứa oxy, ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ của khí chứa hydrocacbon được gia nhiệt.

32. Hệ thống theo điểm 25, trong đó hệ thống này bao gồm thiết bị trao đổi nhiệt để truyền nhiệt từ dòng sản phẩm đến khí chứa hydrocacbon được gia nhiệt.

33. Hệ thống theo điểm 32, trong đó hệ thống này còn bao gồm phương tiện gia nhiệt được bố trí ở giữa thiết bị trao đổi nhiệt và lò phản ứng để tiếp tục gia nhiệt sơ bộ khí chứa hydrocacbon được gia nhiệt trước khi đi vào lò phản ứng.

34. Hệ thống theo điểm 25, trong đó hệ thống này còn bao gồm bộ ngưng tụ, bộ ngưng tụ này làm ngưng tụ thành phần bay hơi tương đối thấp của dòng sản phẩm để tách từ thành phần bay hơi tương đối cao của dòng sản phẩm.

35. Phương pháp sản xuất metanol bao gồm các bước:

cấp dòng khí chứa hydrocacbon được gia nhiệt thứ nhất vào lò phản ứng;

cấp riêng biệt dòng khí chứa oxy vào lò phản ứng, được tạo ra bằng cách cho không khí đi qua một hoặc nhiều màng để làm tăng hàm lượng oxy, để oxy hóa dòng khí chứa hydrocacbon được gia nhiệt thứ nhất để tạo thành dòng sản phẩm;

tách và ngưng tụ một hoặc nhiều hydrocacbon được oxy hóa chứa metanol từ dòng sản phẩm;

loại bỏ cacbon monoxit và/hoặc cacbon đioxit từ dòng sản phẩm bao gồm một hoặc nhiều hydrocacbon được oxy hóa bằng cách sử dụng tháp lọc khí và màng; và

trộn sản phẩm hydrocacbon khí còn lại từ dòng sản phẩm với dòng khí chứa hydrocacbon được gia nhiệt thứ nhất sau một chu trình phản ứng.

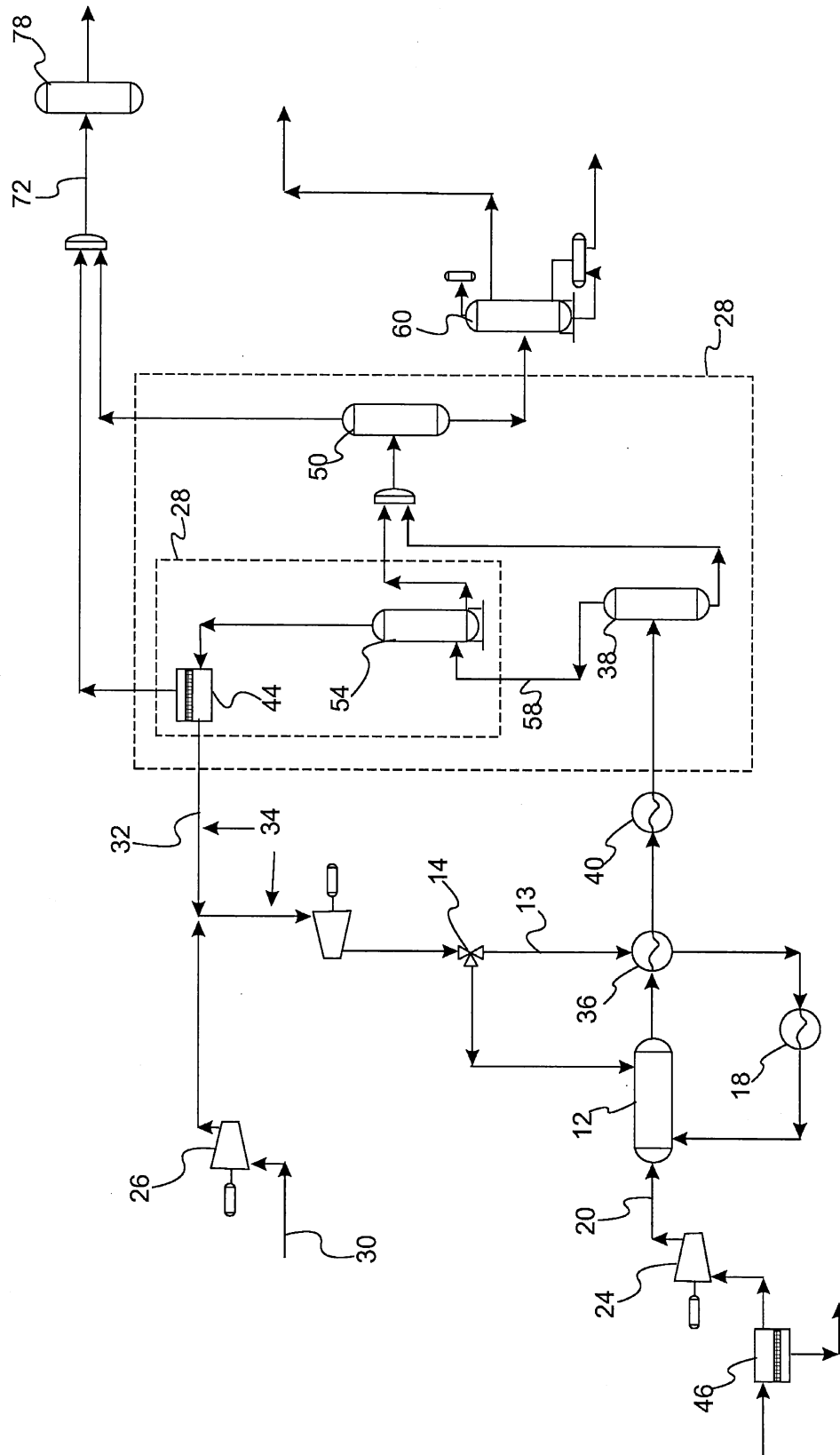


Fig. 1