



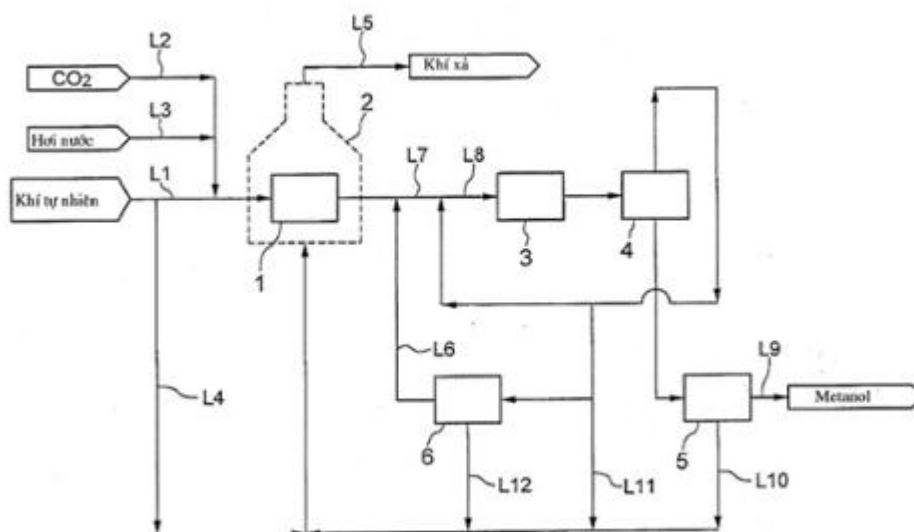
(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ
(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ
(51)⁷ C07C 29/158; C01B 3/40; C07C 31/04; (13) B
B01J 23/46; C07B 61/00



(21) 1-2013-02959 (22) 21/03/2012
(86) PCT/JP2012/057219 21/03/2012 (87) WO2012/140995 18/10/2012
(30) 2011-087704 11/04/2011 JP; 2011-248766 14/11/2011 JP
(45) 25/08/2020 389 (43) 25/02/2014 311A
(73) CHIYODA CORPORATION (JP)
4-6-2, Minatomirai, Nishi-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 2208765, Japan
(72) SHIMURA Mitsunori (JP); HIROHATA Osamu (JP); MIKURIYA Tomoyuki (JP);
SUGIYAMA Hideki (JP).
(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) PHƯƠNG PHÁP VÀ THIẾT BỊ ĐỂ SẢN XUẤT METANOL, PHƯƠNG PHÁP VÀ HỆ THỐNG THIẾT BỊ ĐỂ SẢN XUẤT NGUYÊN LIỆU AXIT AXETIC HOẶC NGUYÊN LIỆU METYL METACRYLAT (MMA)

(57) Sáng chế đề xuất phương pháp và thiết bị để sản xuất một cách có hiệu quả metanol từ hydrocarbon thấp như khí tự nhiên. Phương pháp này bao gồm các bước: reforming khí hydrocarbon thấp chứa hơi nước và cacbon đioxit được bổ sung vào nó với sự có mặt của chất xúc tác để tạo ra khí đốt tổng hợp gồm chủ yếu là hydro và cacbon monoxit; tổng hợp metanol bởi phản ứng của khí đốt tổng hợp đã tạo ra trong bước reforming với sự có mặt của chất xúc tác; tái tuần hoàn bằng cách tách metanol đã tổng hợp trong bước tổng hợp metanol từ khí tồn dư chứa khí chưa phản ứng và kết hợp khí tồn dư này làm khí tuần hoàn cùng với khí đốt tổng hợp; và tách hydro bằng cách tách khí hydro ra khỏi ít nhất là một phần của khí tuần hoàn và kết hợp khí hydro này với khí đốt tổng hợp. Phương pháp và hệ thống thiết bị sản xuất nguyên liệu axit axetic hoặc nguyên liệu MMA và phương pháp biến đổi hệ thống thiết bị sản xuất metanol sẵn có cũng được đề xuất.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

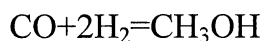
Sáng chế đề cập đến phương pháp và thiết bị để sản xuất một cách có hiệu quả metanol từ hydrocacbon thấp như khí tự nhiên, và cũng đề cập đến phương pháp và thiết bị để sản xuất một cách có hiệu quả nguyên liệu axit axetic hoặc nguyên liệu MMA bằng cách sử dụng phương pháp và thiết bị này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Metanol có thể được sử dụng làm nguyên liệu cho các hóa chất cơ bản như axit axetic và MMA (metyl metacrylat), và có thể được sử dụng làm nguyên liệu cho DME (đimetyl ete) mà nó được chú ý như là một nhiên liệu cho thế hệ tiếp theo. Ngoài ra, metanol được xem là để sử dụng làm nguồn cấp năng lượng cho các pin nhiên liệu. Do đó, nhu cầu đối với metanol được dự kiến sẽ tăng và ngày càng nhiều trong tương lai. Để sản xuất công nghiệp metanol, một phương pháp truyền thống được sử dụng trong đó khí đốt tổng hợp (còn được gọi là khí tổng hợp) gồm chủ yếu là hydro và cacbon monoxit được tạo ra từ hydrocacbon thấp như khí tự nhiên, và khí đốt tổng hợp được tạo ra được tiến hành phản ứng trên cơ sở quy trình tổng hợp trong pha hơi với sự có mặt của chất xúc tác để tạo ra metanol thô (Tài liệu patent 1).

Khi axit axetic cần được sản xuất, metanol tạo ra được tiến hành cacbonyl hóa bằng cacbon monoxit với sự có mặt của chất xúc tác rodi, cho phép sản xuất hiệu quả axit axetic (Tài liệu non-patent 1). Mặt khác, khi MMA cần được sản xuất, metanol tạo ra được cho phản ứng với etylen và cacbon monoxit với sự có mặt của chất xúc tác chứa kim loại nhóm VIII để tạo ra metyl propionat, và sau đó metyl propionat này được ngưng tụ cùng với formaldehyt, cho phép sản xuất hiệu quả MMA (các Tài liệu patent 2, 3, 4 và 5). Formaldehyt được sử dụng cho quá trình ngưng tụ có thể được tạo ra bởi phản ứng oxy hóa loại nước của metanol với sự có mặt của chất xúc tác.

Trong khi đó, liên quan đến việc sản xuất metanol làm nguyên liệu cho axit axetic và MMA, Tài liệu patent 1 mô tả giải pháp tổng hợp metanol trong đó quá trình reforming hơi nước của khí hydrocacbon chứa hơi nước được bổ sung vào nó được thực hiện bằng cách gia nhiệt khí hydrocacbon tới nhiệt độ nằm trong khoảng từ 800 đến 1000°C với sự có mặt của chất xúc tác trên cơ sở Ni để tạo ra khí đốt tổng hợp, và sau đó khí đốt tổng hợp đã được tạo ra này được cho phản ứng trong các điều kiện áp suất nằm trong khoảng từ 50 đến 150 atm (5066250-15198750 Pa) và nhiệt độ nằm trong khoảng từ 200 đến 300°C với sự có mặt của chất xúc tác trên cơ sở Cu. Đã biết rằng hai công thức phản ứng dưới đây là được bao gồm trong quá trình tổng hợp metanol từ khí đốt tổng hợp.



Như có thể thấy được từ mối tương quan hệ số tỷ lệ giữa hai công thức phản ứng này, sự tổng hợp metanol đạt hiệu quả cao nhất khi công thức hệ số tỷ lệ lượng $[\text{H}_2] = 2[\text{CO}] + 3[\text{CO}_2]$ được thiết lập, trong đó $[\text{X}]$ biểu thị nồng độ mol của hợp chất X trong khí đốt tổng hợp làm nguyên liệu cho metanol. Ngoài ra, khi xác định trị số R như được thể hiện trong công thức ở dưới, sự tổng hợp metanol đạt hiệu quả cao nhất khi $R=2$ được thiết lập, được suy ra từ các công thức hệ số tỷ lệ.

$$([\text{H}_2] - [\text{CO}_2]) / ([\text{CO}] + [\text{CO}_2]) = R$$

Tuy nhiên, khi quá trình reforming hơi nước được thực hiện theo phương pháp được chỉ ra trong Tài liệu patent 1, thì metanol không thể được tổng hợp một cách có hiệu quả bởi vì hydro được tạo ra quá nhiều so với cacbon monoxit và do vậy R trở nên lớn hơn 2. Do đó, như được chỉ ra trong Tài liệu non-patent 2, một giải pháp được đề xuất nhằm đạt được $R=2$ bằng cách cấp một lượng đã định trước của cacbon đioxit từ bên ngoài của hệ thống vào khí đốt tổng hợp được tạo ra bởi quá trình reforming hơi nước, hoặc bằng cách bổ sung hơi nước và cacbon đioxit vào khí hydrocacbon thấp làm nguyên liệu để thực hiện quá trình reforming CO_2 cùng với quá trình reforming hơi nước.

Các tài liệu patent

Tài liệu patent 1: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật số 01-180841

Tài liệu patent 2: Patent Mỹ số 6476255

Tài liệu patent 3: Patent Mỹ số 6478929

Tài liệu patent 4: Patent Mỹ số 6489506

Tài liệu patent 5: Patent Mỹ số 6544924

Các tài liệu non-patent

Tài liệu non-patent 1: "Industrial Organic Chemistry - Major Raw Materials and Intermediates - (4th edition)", Tokyo Kagaku Dojin, các trang 194-195

Tài liệu non-patent 2: H. Holm-Larsen, "CO₂ reforming for large scale methanol plants-an actual case", Studies in Surface Science and Catalysis, 2001, các trang 441-446.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Tuy nhiên, việc điều chỉnh R để R=2 theo phương pháp đã nêu trên đòi hỏi việc phải điều chỉnh tỷ lệ hơi nước/cacbon (trị số này được tính bằng cách chia số lượng mol của phân tử H₂O cho số lượng mol của nguyên tử cacbon có trong khí hydrocacbon, nó cũng được gọi là tỷ lệ S/C) cao tới khoảng 2,5 bằng cách bổ sung hơi nước dư vào khí nguyên liệu để ngăn chặn sự lắng kết của cacbon. Kết quả là, có thể dẫn đến trường hợp nhu cầu nhiệt của thiết bị reforming gia tăng dẫn đến chi phí sản xuất cao.

Trong trường hợp như vậy, mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp và thiết bị để sản xuất một cách có hiệu quả metanol từ hydrocacbon thấp như khí tự nhiên.

Để đạt được mục đích nêu trên, phương pháp sản xuất metanol theo sáng chế bao gồm bước reforming để reforming khí hydrocacbon thấp chứa hơi nước và cacbon đioxit được bổ sung vào nó với sự có mặt của chất xúc tác để tạo ra khí đốt tổng hợp gồm chủ yếu là hydro và cacbon monoxit, bước tổng hợp metanol để tổng hợp metanol bởi phản ứng của khí đốt tổng hợp đã tạo ra trong bước reforming với sự có mặt của chất xúc tác, bước tái tuần hoàn bằng cách tách

metanol đã tổng hợp trong bước tổng hợp metanol từ khí tồn dư chứa khí chưa phản ứng và kết hợp khí tồn dư này làm khí tuần hoàn cùng với khí đốt tổng hợp, và bước tách hydro bằng cách tách khí hydro ra khỏi ít nhất là một phần của khí tuần hoàn và kết hợp khí hydro này với khí đốt tổng hợp.

Theo sáng chế, có thể cho phép sản xuất một cách có hiệu quả metanol từ hydrocacbon thấp như khí tự nhiên, và cũng có thể cho phép sản xuất một cách có hiệu quả nguyên liệu axit axetic và nguyên liệu MMA từ metanol đã tạo ra.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là hình vẽ dạng sơ đồ thể hiện một ví dụ cụ thể của thiết bị sản xuất metanol theo sáng chế.

Fig.2 là đồ thị thể hiện mối liên hệ giữa tỷ lệ S/C của khí nguyên liệu và tốc độ cấp khí nguyên liệu khi một lượng đã định trước của khí đốt tổng hợp được tạo ra bởi quá trình reforming khí tự nhiên.

Fig.3 là đồ thị thể hiện mối liên hệ giữa tỷ lệ S/C của khí nguyên liệu và hoạt độ cacbon tại cửa ra của thiết bị phản ứng khi khí đốt tổng hợp được tạo ra bởi quá trình reforming khí tự nhiên.

Fig.4 là hình vẽ dạng sơ đồ thể hiện một thiết bị thông thường để sản xuất metanol.

Fig.5 là hình vẽ dạng sơ đồ thể hiện một hệ thống thiết bị để sản xuất nguyên liệu MMA bao gồm thiết bị sản xuất metanol theo một ví dụ cụ thể của sáng chế.

Fig.6 là hình vẽ dạng sơ đồ thể hiện một thiết bị thông thường để sản xuất nguyên liệu MMA.

Fig.7 là hình vẽ dạng sơ đồ thể hiện một hệ thống thiết bị để sản xuất nguyên liệu axit axetic bao gồm thiết bị sản xuất metanol theo một ví dụ cụ thể của sáng chế.

Fig.8 là hình vẽ dạng sơ đồ thể hiện một thiết bị thông thường để sản xuất nguyên liệu axit axetic .

Fig.9 là hình vẽ dạng sơ đồ thể hiện một hệ thống thiết bị sản xuất metanol thiết bị bao gồm một thiết bị reforming hơi nước thông thường.

Mô tả chi tiết sáng chế

Trước tiên, một ví dụ cụ thể của thiết bị sản xuất metanol theo sáng chế sẽ được mô tả có viện dẫn tới hình vẽ dạng sơ đồ trong Fig.1. Thiết bị sản xuất metanol này bao gồm thiết bị reforming 1 để reforming khí hydrocacbon thấp chứa hơi nước và cacbon đioxit được bổ sung vào nó với sự có mặt của chất xúc tác để tạo ra khí đốt tổng hợp gồm chủ yếu là hydro và cacbon monoxit, thiết bị phản ứng metanol 3 để tổng hợp metanol với sự có mặt của chất xúc tác bởi phản ứng của khí đốt tổng hợp đã tạo ra trong thiết bị reforming 1, bộ phận tuần hoàn 4 để tách metanol được tổng hợp trong thiết bị phản ứng metanol 3 ra khỏi khí tồn dư chứa khí chưa phản ứng, và để kết hợp khí tồn dư này làm khí tuần hoàn cùng với khí đốt tổng hợp, và bộ phận tách hydro 6 để tách khí hydro từ ít nhất là một phần của khí tuần hoàn, và để kết hợp khí hydro này với khí đốt tổng hợp.

Cụ thể hơn, đường dẫn cấp L1 cho khí hydrocacbon thấp được sử dụng làm nguyên liệu được nối với cửa vào của thiết bị reforming 1. Đường dẫn cấp khí hydrocacbon thấp L1 có đường dẫn rẽ nhánh L4 để chiết ra một phần của khí hydrocacbon thấp được dùng làm nhiên liệu cho lò gia nhiệt 2 được đề cập ở dưới.

Khí hydrocacbon thấp được sử dụng làm nguyên liệu có thể chứa các hợp chất lưu huỳnh như mercaptan được xem như là các chất độc xúc tác đối với chất xúc tác reforming được đề cập ở dưới. Nhằm loại bỏ các hợp chất lưu huỳnh này, tốt hơn nếu bố trí bộ phận loại bỏ lưu huỳnh (không được thể hiện) ở phía trước của thiết bị reforming 1. Bộ phận loại bỏ lưu huỳnh này có thể bao gồm, ví dụ, chất xúc tác trên cơ sở Co-Mo hoặc chất xúc tác trên cơ sở Ni-Mo sẽ hydrocrackinh các hợp chất lưu huỳnh, và chất hấp phụ oxit kẽm để loại bỏ hydro sulfua đã tạo ra bởi sự hấp phụ.

Đường dẫn cấp khí hydrocacbon thấp L1 được kết hợp với đường dẫn cấp CO₂ L2 để cấp cacbon đioxit cho quá trình reforming CO₂ và đường dẫn cấp hơi nước L3 để cấp hơi nước cho quá trình reforming hơi nước. Tốt hơn nếu bố trí bộ phận không chế lưu lượng (không được thể hiện) như một lưu lượng kế và một van trên mỗi đường dẫn cấp CO₂ và các đường dẫn cấp hơi nước L2 và L3 để có thể không chế được một cách riêng biệt các lưu lượng của cacbon đioxit và hơi

nước.

Thiết bị reforming 1 bao gồm, ví dụ, thiết bị phản ứng dạng hình ống được nhồi chất xúc tác reforming. Thiết bị phản ứng này được đặt trong lò gia nhiệt 2 để sao cho trục tâm của thiết bị phản ứng nằm theo phương thẳng đứng. Bên trong của của thiết bị reforming 1 được gia nhiệt bởi nhiệt chiếu xạ được sinh ra bởi quá trình đốt cháy nhiên liệu nhờ sử dụng bộ đốt của lò gia nhiệt 2.

Để dùng làm nhiên liệu cho bộ đốt, một vài chất lưu có thể được sử dụng ngoài khí tự nhiên được cấp qua đường dẫn rẽ nhánh L4 đã được đề cập ở trên, cụ thể là, chất lưu được đẩy qua đường dẫn đỉnh cột L10 từ bộ tách metanol 5 được đề cập ở dưới, chất lưu được đẩy qua đường dẫn xả khí L11 để làm sạch cho vòng tuần hoàn của bước tổng hợp metanol, và chất lưu được đẩy qua đường dẫn L12 từ bộ phận tách tách hydro 6. Khí xả sinh ra sau quá trình đốt cháy các nhiên liệu được xả ra khỏi lò gia nhiệt 2 qua đường dẫn khí xả L5.

Để làm chất xúc tác reforming được sử dụng trong thiết bị reforming 1, tốt hơn nếu sử dụng chất xúc tác reforming CO_2 chứa ruteni (Ru) và/hoặc rodi (Rh) được chất trên oxit magie (MgO) làm chất mang. Tốt hơn, nếu hàm lượng ruteni (Ru) và/hoặc rodi (Rh) được chất là nằm trong khoảng từ 200ppm khối lượng đến 2000ppm khối lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 200ppm khối lượng đến 700ppm khối lượng tính theo chất mang oxit magie. Điều này là do sự kết lắng của cacbon trở nên ít có khả năng xảy ra trên chất xúc tác khi lượng đặc trưng của Ru và/hoặc Rh được chất lên trên chất mang MgO . Do đó, phản ứng reforming có thể được thực hiện trong các điều kiện hiệu quả hơn vượt quá giới hạn mà khi một chất xúc tác trên cơ sở Ni thông thường được sử dụng (nói chung, quá trình vận hành với tỷ lệ S/C bằng 2,0 hoặc hơn để tránh sự lắng đọng cacbon).

Ngoài ra, tốt hơn nếu nhồi vào thiết bị reforming 1 chất xúc tác reforming để sao cho GHSV (tốc độ dòng khí trong không gian theo giờ) nằm trong khoảng từ 2000 hr^{-1} đến 10000 hr^{-1} . Điều này là do số lượng ống xúc tác được đòi hỏi trở nên quá nhiều khi trị số này nhỏ hơn 2000 hr^{-1} , và lượng metan nằm lại trong khí đốt tổng hợp gia tăng một cách đáng kể khi trị số này vượt quá mức 10000 hr^{-1} .

Oxit kim loại thương phẩm có thể được sử dụng cho chất mang magie, hoặc oxit magie được tạo ra bằng cách nung hydroxit kim loại thương phẩm có

thể được sử dụng. Trong cả hai trường hợp, độ tinh khiết của oxit magie được ưu tiên là 98% khối lượng hoặc hơn, tốt hơn nữa là 99% khối lượng hoặc hơn. Đặc biệt, điều được mong muốn là chất mang này không có các tạp chất như sắt, niken và silic đioxit (SiO_2) do các tạp chất này làm gia tăng hoạt độ lắng đọng cacbon và bị phân hủy ở nhiệt độ cao trong môi trường khí giảm. Khi các tạp chất này vẫn có mặt, thì tổng hàm lượng của chúng là 1% khối lượng hoặc ít hơn là được ưu tiên, và 0,1% khối lượng hoặc ít hơn là được ưu tiên hơn.

Hơn thế nữa, tốt hơn nếu chất mang magie có diện tích bề mặt riêng bằng $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ hoặc thấp hơn. Nói chung, một chất mang có diện tích bề mặt riêng lớn hơn là có thể thuận lợi hơn khi xét trên phương diện động học phản ứng do các vị trí phản ứng sẽ tăng khi diện tích bề mặt riêng tăng, trong khi chất xúc tác reforming CO_2 được sử dụng theo sáng chế lại không đòi hỏi phải có diện tích bề mặt riêng lớn do nó có hoạt độ khá cao đối với phản ứng reforming, và hầu như không có lợi nếu tăng diện tích bề mặt riêng do phản ứng kết lắng của cacbon sẽ bị thúc đẩy nhanh hơn khi diện tích bề mặt này tăng. Do đó, tốt hơn nếu diện tích bề mặt riêng của chất mang thiết lập là $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ hoặc thấp hơn. Mặc dù giới hạn dưới của diện tích bề mặt riêng của chất mang là không được xác định một cách cụ thể, song điều tin chắc là diện tích bề mặt riêng trở nên tối thiểu khi chất mang này được cho là khối cầu hoàn toàn không có lỗ rỗng. Diện tích bề mặt riêng của chất mang khi được sử dụng ở đây được đo trên cơ sở phương pháp BET ở nhiệt độ 15°C .

Chất xúc tác có thể được điều chế bằng cách nung chất mang magie ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 1000°C đến 1500°C và chất Ru và/hoặc Rh bởi quy trình ngâm tẩm chẳng hạn. Quy trình ngâm tẩm dùng để chỉ quy trình bao gồm việc phân tán chất mang trong nước, và bổ sung muối kim loại của Ru hoặc Rh hoặc dung dịch nước của nó vào đó để trộn để ngâm tẩm chất mang bằng chất xúc tác kim loại. Tốt hơn, nếu sử dụng muối kim loại là muối tan trong nước. Ví dụ, tốt hơn, nếu sử dụng muối axit vô cơ như nitrat và clorua, hoặc muối axit hữu cơ như axetat và oxalat. Theo cách khác, có thể hoà tan muối axetylaxetonato hoặc muối tương tự của Ru hoặc Rh thay cho muối tan trong nước trong dung môi hữu cơ như axeton và ngâm tẩm chất mang bằng dung dịch này.

Sau khi chất mang này được ngâm tẩm bằng phương pháp nêu trên, chất mang được tách ra khỏi dung dịch nước, và được làm khô ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100 đến 200°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 100 đến 150°C, trong trường hợp muối tan trong nước. Mặt khác, khi quá trình ngâm tẩm được tiến hành bằng cách sử dụng dung môi hữu cơ, thì quá trình làm khô được tiến hành ở nhiệt độ cao hơn điểm sôi của dung môi từ 50 tới 100°C. Sau khi làm khô, quá trình nung được tiến hành. Nhiệt độ và thời gian cho quá trình nung được chọn một cách thích hợp tùy thuộc vào diện tích bề mặt riêng được mong muốn của chất mang, tuy nhiên quá trình nung thường được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 300 đến 1300°C trong khoảng thời gian từ 1 tới 5 giờ.

Trong số các quy trình để chất Ru và/hoặc Rh, thay vì quy trình ngâm tẩm, quy trình thẩm ướt khởi phát có thể được sử dụng, trong đó chất mang được loại khí, và dung dịch muối kim loại có thể tích tương ứng với thể tích của các lỗ của chất mang được bổ sung với những lượng nhỏ để thẩm ướt đồng đều bề mặt của chất mang, và sau đó chất mang được làm khô và được nung. Theo cách khác, quy trình phun xịt (Spray) có thể được sử dụng trong đó chất mang này được phun dung dịch muối kim loại dưới dạng sương mù và sau đó chất mang được làm khô và được nung. Hình dạng của chất xúc tác reforming không bị giới hạn cụ thể, và các dạng khác nhau có thể được sử dụng như dạng bột, dạng hạt, dạng cầu, dạng cột và dạng hình trụ. Nói chung, dạng thích hợp sẽ được chọn tùy thuộc vào loại tầng chất xúc tác được nhồi.

Thiết bị phản ứng metanol 3 nằm phía sau thiết bị reforming 1. Một thiết bị phản ứng thông thường được sử dụng trong quá trình tổng hợp metanol có thể được sử dụng cho thiết bị phản ứng metanol 3 này. Ví dụ, thiết bị phản ứng kiểu bộ trao đổi nhiệt dạng ống lồng có các ống được nhồi chất xúc tác trên cơ sở đồng có thể được sử dụng. Các điều kiện phản ứng ở phía bên ống cũng không bị giới hạn cụ thể, và phản ứng để tổng hợp metanol có thể được thực hiện trong các điều kiện áp suất nằm trong khoảng từ 5 đến 15MPaG và nhiệt độ nằm trong khoảng từ 200 đến 300°C là các điều kiện thường áp dụng cho việc tổng hợp metanol. Trong trường hợp này, nhiệt phản ứng của phản ứng tổng hợp metanol có thể được thu hồi dưới dạng hơi nước bằng cách cấp nước lò hơi vào phía vỏ.

Lưu ý rằng phản ứng được tiến hành ở nhiệt độ thấp hơn và áp suất cao hơn trong bước tổng hợp metanol so với nhiệt độ và áp suất trong bước reforming phía trước, và do đó bộ phận làm lạnh (không được thể hiện) để làm lạnh khí đốt tổng hợp xuống một nhiệt độ đã định trước và máy nén (không được thể hiện) để nén khí đốt tổng hợp tới một áp suất đã định trước được bố trí nằm giữa thiết bị reforming 1 và thiết bị phản ứng metanol 3. Đường dẫn nối cửa ra của thiết bị reforming 1 và chạy về phía thiết bị phản ứng metanol 3 kết hợp với đường dẫn khí hydro L6 từ bộ phận tách tách hydro 6 được đề cập ở dưới để tạo thành đường dẫn L7. Cụ thể là, đường dẫn L7 được bố trí cho khí trộn là hỗn hợp của khí đốt tổng hợp xả ra từ thiết bị reforming 1 và khí hydro có độ tinh khiết cao đã tách ra trong bộ phận tách hydro 6.

Đường dẫn nối cửa ra của thiết bị reforming 1 và chạy về phía thiết bị phản ứng metanol 3 cũng kết hợp với đường dẫn cho khí tuần hoàn trong bước tổng hợp metanol để tạo thành đường dẫn L8. Cụ thể là, đường dẫn L8 được bố trí cho khí trộn là hỗn hợp của khí đi qua đường dẫn L7 và khí tuần hoàn. Khí đi qua đường dẫn L8 tiếp đó được cấp vào thiết bị phản ứng metanol 3.

Bộ phận tuần hoàn 4 nằm phía sau thiết bị phản ứng metanol 3. Bộ phận tuần hoàn 4 bao gồm bộ làm lạnh để làm lạnh khí phản ứng xả ra từ thiết bị phản ứng metanol 3, và bình tách lỏng-hơi để tách metanol thô, nó được ngưng tụ bởi quá trình làm lạnh trong bộ làm lạnh, ra khỏi khí tồn dư chứa khí chưa phản ứng. Khí tồn dư chứa khí chưa phản ứng được cấp vào phía trước của thiết bị phản ứng metanol 3 làm khí tuần hoàn trong khi áp suất của nó được duy trì ở áp suất cao, và kết hợp với khí đi qua đường dẫn L7.

Bộ tách metanol 5, nằm phía sau bộ phận tuần hoàn 4, tinh chế metanol thô đã được đẩy từ bình tách lỏng-hơi nêu trên và tạo ra metanol có độ tinh khiết cao. Để tinh chế metanol thô, cột chưng cất, ví dụ, có thể được sử dụng bao gồm nồi hơi và bộ ngưng tụ, và metanol có độ tinh khiết cao có thể thu được từ đáy của cột hoặc đoạn giữa của cột bằng cách chưng cất metanol thô trong cột. Ngoài ra, chất lưu đã được đẩy từ đỉnh của cột qua đường dẫn đỉnh cột L10 được tiến hành xử lý đốt cháy bởi bộ đốt của lò gia nhiệt 2 bằng khí đi qua đường dẫn rẽ nhánh L4.

Trong khi đó, khí tồn dư chứa khí chưa phản ứng chứa thành phần

hydrocacbon thấp gồm chủ yếu là metan. Do thành phần hydrocacbon thấp này là bất hoạt đối với phản ứng tổng hợp metanol, nên nó dần dần tích tụ trong vòng tuần hoàn. Để ngăn chặn sự tích lũy nồng độ của thành phần hydrocacbon thấp tới một mức độ nhất định hoặc thấp hơn, vòng tuần hoàn có đường dẫn xả khí L11 để chiết ra một phần của khí tuần hoàn. Khí đã được chiết ra qua đường dẫn xả khí L11 được tiến hành xử lý đốt cháy bởi bộ đốt của lò gia nhiệt 2 bằng khí đi qua đường dẫn rẽ nhánh L4 đã nêu trên và chất lưu được đẩy qua đường dẫn đỉnh cột L10.

Thiết bị sản xuất metanol thể hiện trên Fig.1 có đường dẫn thu gom để thu gom ít nhất là một phần của khí được chiết ra qua đường dẫn xả khí L11 này. Ngoài ra, đường dẫn thu gom này được nối với bộ phận tách hydro 6. Trong bộ phận tách hydro 6, khí đã được thu gom từ vòng tuần hoàn qua đường dẫn xả khí L11 và đường dẫn thu gom được tiến hành công đoạn cất phân đoạn để tách khí hydro có độ tinh khiết cao. Như đã nêu trên, khí hydro có độ tinh khiết cao đi qua đường dẫn khí hydro L6 và kết hợp với khí đốt tổng hợp được đẩy ra từ thiết bị reforming 1. Đường ống thu gom nêu trên có thể được phân nhánh ngay từ vòng tuần hoàn mà không cần sử dụng đường dẫn xả khí L11.

Để làm bộ phận tách hydro 6, ví dụ, bộ phận PSA (hấp phụ chênh lệch áp suất) hoặc màng tách hydro có thể được sử dụng. Bộ phận PSA bao gồm nhiều cột nhồi được nhồi chất hấp phụ, được kết cấu để tạo áp và giảm áp lặp đi lặp lại nhiều lần cho từng cột nhồi bằng cách ngắt cột nhồi tiếp nhận khí cấp tại các khoảng thời gian nhất định, cho phép hấp phụ và giải hấp thành phần khí đặc trưng. Với sự bố trí này, khí hydro có độ tinh khiết cao có thể được tạo ra. Mặt khác, màng tách hydro tạo ra khí hydro có độ tinh khiết cao bởi việc vận chuyển một cách có chọn lọc duy nhất các phân tử hydro qua màng được tạo ra bởi paladi hoặc polyme trên cơ sở nguyên tắc sàng rây phân tử.

Như được mô tả ở trên, phản ứng tổng hợp metanol có thể được thực hiện trong điều kiện $R=2$ là một điều kiện hiệu quả nhất cho việc tổng hợp metanol, bằng cách chiết một phần khí của vòng tuần hoàn và kết hợp khí hydro đã tách ra khỏi khí được chiết ra với khí đốt tổng hợp. Lưu ý rằng việc bố trí bộ phận không chế lưu lượng (không được thể hiện) bao gồm lưu lượng kế, van và tương tự trên

đường dẫn khí hydro L6 là được ưu tiên, nó cho phép dễ dàng không chế trị số R của khí đi qua đường dẫn L7 sau khi khí hydro được kết hợp. Khí đi qua đường dẫn L12 còn lại sau quá trình tách khí hydro có độ tinh khiết cao được tiến hành xử lý đốt cháy bởi bộ đốt trong lò gia nhiệt 2 cùng với khí qua đường dẫn rẽ nhánh L4, chất lưu qua đường dẫn đỉnh cột L10 và khí qua đường dẫn xả khí L11 đã được đề cập ở trên.

Tiếp theo, một ví dụ cụ thể của phương pháp sản xuất metanol theo sáng chế sẽ được mô tả viện dẫn tới thiết bị sản xuất metanol thể hiện trong Fig.1 được mô tả ở trên. Phương pháp sản xuất metanol theo một ví dụ cụ thể của sáng chế bao gồm bước reforming để reforming khí hydrocarbon thấp chứa hơi nước và cacbon đioxit được bổ sung vào nó với sự có mặt của chất xúc tác để tạo ra khí đốt tổng hợp gồm chủ yếu là hydro và cacbon monoxit, bước tổng hợp metanol để tổng hợp metanol bởi phản ứng của khí đốt tổng hợp đã tạo ra trong bước reforming với sự có mặt của chất xúc tác, bước tái tuần hoàn để tách metanol được tổng hợp trong bước tổng hợp metanol từ khí tồn dư chứa khí chưa phản ứng, và kết hợp khí tồn dư này làm khí tuần hoàn cùng với khí đốt tổng hợp, và bước tách hydro để tách khí hydro từ ít nhất là một phần của khí tuần hoàn và để kết hợp khí hydro này với khí đốt tổng hợp.

Nhằm mô tả cụ thể hơn, đầu tiên, một phần của khí cho nhiên liệu để chuyển vào lò gia nhiệt 2 được chiết ra từ nguyên liệu khí hydrocarbon thấp được lấy từ bên ngoài của hệ thống qua đường dẫn cấp khí hydrocarbon thấp L1. Sau đó, cacbon đioxit cho quá trình reforming CO_2 và hơi nước cho quá trình reforming hơi nước được bổ sung vào nguyên liệu khí hydrocarbon thấp để tạo ra khí nguyên liệu.

Tốt hơn là lượng bổ sung của cacbon đioxit được không chế để sao cho tỷ lệ CO_2 /cacbon trong khí nguyên liệu này sẽ nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,6. Khi được sử dụng ở đây, tỷ lệ CO_2 /cacbon là trị số tính được bằng cách chia số lượng mol của các phân tử CO_2 trong khí nguyên liệu cho số lượng mol của nguyên tử cacbon có trong khí hydrocarbon trong khí nguyên liệu. Bằng cách thiết lập tỷ lệ CO_2 /cacbon bằng 0,1 hoặc hơn, CO_2 có thể sử dụng được một cách có hiệu quả làm nguyên liệu cho metanol. Mặt khác, bằng cách thiết lập tỷ lệ này bằng 0,6

hoặc thấp hơn, có thể ngăn ngừa được việc công suất của thiết bị reforming 1 bị quá tải.

Mặt khác, lượng bổ sung của hơi nước được khống chế để sao cho tỷ lệ hơi nước/cacbon (tỷ lệ S/C) trong khí nguyên liệu đã nêu trên sẽ được ưu tiên nằm trong khoảng từ 0,7 đến 1,7, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,8 đến 1,5. Lý do là, như có thể thấy được từ đồ thị trong Fig.2 thể mối liên hệ giữa tỷ lệ S/C của khí nguyên liệu và tốc độ cấp khí nguyên liệu khi một lượng đã định trước của khí đốt tổng hợp được tạo ra bởi quá trình reforming khí tự nhiên, sự gia tăng về lượng cần thiết của khí nguyên liệu có thể được hạn chế ở khoảng 10% của trị số tối ưu bằng cách thiết lập giới hạn trên của tỷ lệ S/C bằng 1,7 hoặc thấp hơn, và nhờ vậy có thể ngăn ngừa được việc công suất của thiết bị reforming 1 bị quá tải.

Đối với giới hạn dưới của tỷ lệ S/C, như có thể thấy được từ đồ thị trong Fig.3 thể hiện mối liên hệ giữa tỷ lệ S/C của khí nguyên liệu và hoạt độ cacbon tại cửa ra của thiết bị phản ứng khi khí đốt tổng hợp được tạo ra bởi quá trình phản ứng reforming của khí tự nhiên, hoạt độ cacbon có thể được hạn chế ở mức không lớn hơn 1,0 là trị số ngưỡng mà ở đó cacbon kết lắng, bằng cách thiết lập tỷ lệ hơi nước/cacbon bằng 0,7 hoặc hơn. Cụ thể là, sự kết lắng tại cửa ra của thiết bị phản ứng có thể tránh được bằng cách điều chỉnh tỷ lệ hơi nước/cacbon bằng 0,7 hoặc hơn. Hoạt độ cacbon sẽ được mô tả một cách chi tiết hơn ở dưới.

Khí nguyên liệu chứa khí hydrocacbon thấp, cacbon đioxit và hơi nước được cấp vào ống của thiết bị reforming 1, trong đó ống này được nhồi chất xúc tác reforming. Thiết bị reforming 1 được gia nhiệt từ phía bên ngoài bởi sự chiếu xạ nhiệt trong lò gia nhiệt 2. Với sự bố trí này, khí nguyên liệu được cấp vào thiết bị reforming 1 được gia nhiệt tới một nhiệt đã định trước và được xúc tác bởi chất xúc tác reforming trong khi khí nguyên liệu đi qua ống của thiết bị reforming 1, và nhờ vậy khí nguyên liệu reforming thành khí đốt tổng hợp gồm chủ yếu là hydro và cacbon monoxit.

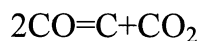
Tốt hơn nếu khống chế phía bên trong ống của thiết bị reforming 1 để sao cho nhiệt độ phản ứng tại cửa ra nằm trong khoảng từ 850°C đến 950°C, và áp suất phản ứng nằm trong khoảng từ 1,0MPaG đến 3,0MPaG bởi việc khống chế các điều kiện phản ứng nằm trong các khoảng này và khống chế thành phần của

khí nguyên liệu nằm trong các khoảng nêu trên về tỷ lệ hơi nước/cacbon và tỷ lệ CO_2 /cacbon, khí nguyên liệu có thể reforming được một cách có hiệu quả mà không có sự kết lắng.

Ngoài ra, tốt hơn là khí đốt tổng hợp tại cửa ra của thiết bị reforming 1 có hoạt độ cacbon nằm trong khoảng từ 0,36 đến 1,0. Điều này là do khi hoạt độ cacbon ít hơn 0,36, thì tỷ lệ S/C trở nên lớn hơn 1,7 như thấy được từ Fig.3, và do vậy công suất của thiết bị reforming 1 trở nên quá tải. Mặt khác, hoạt độ cacbon càng cao, thì hiệu suất năng lượng trong thiết bị reforming 1 càng tốt; tuy nhiên, khi hoạt độ cacbon vượt quá mức 1,0, thì cacbon có khả năng sẽ kết kết lắng tại cửa ra của thiết bị phản ứng. Hoạt độ cacbon khi được sử dụng ở đây dùng để chỉ một chỉ số thể hiện khả năng sinh cacbon, và khi hoạt độ cacbon là 1,0 hoặc ít hơn, thì sự sinh cacbon không xảy ra về mặt nhiệt động, trong khi hoạt độ cacbon vượt mức 1,0, khả năng sinh cacbon sẽ gia tăng.

Hoạt độ cacbon có thể được xác định theo tỷ lệ giữa các áp suất riêng phần của các khí sản phẩm ở các nhiệt độ và áp suất nhất định và hằng số cân bằng của phản ứng tạo cacbon. Ví dụ, đối với một phản ứng kết lắng (phản ứng Boundouard) của cacbon monoxit được đại diện bởi công thức 1 ở dưới, hoạt độ cacbon (Ac) có thể được xác định từ công thức 2 ở dưới bằng cách sử dụng tỷ lệ giữa các áp suất riêng phần của cacbon đioxit và cacbon monoxit và hằng số cân bằng của phản ứng này. Trong công thức 2 ở dưới, K là hằng số cân bằng của phản ứng Boundouard, và P_{CO} và P_{CO_2} là các áp suất riêng phần của CO và CO_2 trong các điều kiện vận hành, một cách tương ứng.

[Công thức 1]



[Công thức 2]

$$\text{Ac}=\text{K}\cdot((P_{\text{CO}})^2/P_{\text{CO}_2})$$

Như được mô tả ở trên, hoạt độ cacbon (Ac) có thể được xác định bằng cách tính toán sự cân bằng của các sản phẩm khí thành phần của khí nguyên liệu vào thiết bị reforming 1 và các điều kiện phản ứng (nhiệt độ và áp suất) được xác định. Do đó, sẽ có thể khống chế được hoạt độ cacbon Ac tại cửa ra của thiết bị reforming 1 ở một trị số được mong muốn bằng cách điều chỉnh một cách thích

hợp các thông số này. Mối liên hệ giữa hằng số cân bằng và nhiệt độ trong công thức 2 nêu trên có thể được tạo ra theo, ví dụ, ấn phẩm: D. R. Stull et. al., The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds, John Wiley (1969).

Khí đốt tổng hợp ra khỏi thiết bị reforming 1 được làm lạnh xuống một nhiệt độ định trước bởi bộ phận làm lạnh (không được thể hiện), và sau đó khí đốt tổng hợp được nén tới một áp suất đã định trước bởi máy nén (không được thể hiện). Khí hydro có độ tinh khiết cao đã được tách bởi bộ phận tách hydro 6 được kết hợp với khí đốt tổng hợp. Trong quá trình kết hợp khí hydro này, lưu lượng của khí hydro được điều chỉnh để sao cho trị số R của khí đi qua đường dẫn L7 sau khi kết hợp tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1,8 đến 2,2, tốt hơn nữa là 2,0. Bằng cách như vậy, sẽ có thể tiến hành tổng hợp được metanol với hiệu suất cao. Ngoài ra, khí tuần hoàn trong bước tổng hợp metanol được kết hợp với khí đi qua đường dẫn L7. Khí đi qua đường dẫn L8 sau khi kết hợp tiếp đó được cấp vào thiết bị phản ứng metanol 3.

Khí ra khỏi thiết bị phản ứng metanol 3 tiếp đó được cấp vào bộ phận tuần hoàn 4, và được làm lạnh trong đó bởi bộ làm lạnh như bộ trao đổi nhiệt. Sau đó, phân đoạn lỏng được tạo ra bởi quá trình ngưng tụ bằng cách làm lạnh được tách ra khỏi khí tồn dư chứa khí chưa phản ứng. Phân đoạn lỏng được tạo ra ở đây là metanol thô chứa metanol và nước, và metanol thô được cấp vào bộ tách metanol 5 tiếp sau và được tinh chế bởi, ví dụ, cột chưng cất. Bằng cách như vậy, metanol có độ tinh khiết cao có thể được tạo ra.

Mặt khác, khí tồn dư chứa khí chưa phản ứng được cấp dưới dạng khí tuần hoàn tới phía trước của thiết bị phản ứng metanol 3 để tái tuần hoàn, và được kết hợp với khí đốt tổng hợp đã được tạo ra trong thiết bị reforming 1 như đã nêu trên.

Nhằm ngăn ngừa sự tích tụ dần dần của các thành phần có tính trơ đối với quá trình tổng hợp metanol như metan trong vòng tuần hoàn, một phần của khí tuần hoàn được chiết ra khỏi hệ thống và được tiến hành xử lý đốt cháy bởi bộ đốt của lò gia nhiệt 2. Theo sáng chế, ít nhất là một phần của khí đã chiết được cấp vào bộ phận tách hydro 6, và khí hydro có độ tinh khiết cao được tách ra trong bộ phận tách hydro 6. Khí hydro có độ tinh khiết cao đã tạo ra sau đó được kết hợp với khí đốt tổng hợp được tạo ra trong thiết bị reforming 1.

Bằng cách như vậy, sẽ có thể khống chế được trị số R của khí đi qua đường dẫn L7 ở một trị số được mong muốn. Cụ thể là, sẽ có thể điều chỉnh được trị số R của khí đi qua đường dẫn L7 tới mức khoảng $R=2$, là trị số hiệu quả nhất cho việc tổng hợp metanol như đã nêu trên, bằng cách điều chỉnh một cách thích hợp lưu lượng của khí hydro có độ tinh khiết cao được đưa vào qua đường dẫn L6. Ngoài ra, do trị số R của khí sản phẩm tại cửa ra của thiết bị reforming 1 trước khi bổ sung khí hydro có độ tinh khiết cao có thể được thiết lập ở mức dưới 2, tỷ lệ hơi nước/cacbon của khí nguyên liệu của thiết bị reforming 1 có thể được giảm. Nhờ đó, sẽ có thể giảm bớt được nhu cầu nhiệt của thiết bị reforming 1.

Tỷ lệ hơi nước/cacbon của khí nguyên liệu của thiết bị reforming 1 càng thấp, nhu cầu nhiệt của thiết bị reforming 1 có thể càng thấp. Do đó, tỷ lệ hơi nước/cacbon thấp là được ưu tiên xét trên phương diện giảm bớt mức tiêu thụ năng lượng. Tuy nhiên, việc giảm tỷ lệ hơi nước/cacbon sẽ làm tăng hoạt độ cacbon Ac dẫn đến làm tăng khả năng kết lắng cacbon. Trong trường hợp như vậy, sự kết lắng cacbon có thể được ngăn chặn bằng cách sử dụng chất xúc tác reforming CO_2 chứa chất mang MgO và một lượng đã định trước của Ru và/hoặc Rh được chất trên nó như đã nêu trên.

Tiếp theo, thiết bị sản xuất nguyên liệu axit axetic hoặc nguyên liệu MMA bao gồm thiết bị sản xuất metanol theo một ví dụ cụ thể của sáng chế sẽ được mô tả. Thiết bị sản xuất nguyên liệu axit axetic hoặc nguyên liệu MMA bao gồm bộ phận reforming để reforming khí hydrocacbon thấp được đưa vào cùng với cacbon đioxit và hơi nước với sự có mặt của chất xúc tác reforming CO_2 , bộ phận tách cacbon monoxit để chiết ra một phần của khí đốt tổng hợp đã tạo ra trong bộ phận reforming và cacbon monoxit riêng biệt ra khỏi phần khí đốt tổng hợp, và bộ phận tạo metanol để xử lý khí đốt tổng hợp tồn dư sau khi chiết phần khí đốt tổng hợp và tạo ra metanol. Do thiết bị sản xuất nguyên liệu axit axetic và thiết bị sản xuất nguyên liệu MMA về bản chất là được cấu thành từ các bộ phận như nhau, nên các bộ phận tương ứng đã nêu trên sẽ được mô tả cụ thể ở dưới có viện dẫn tới thiết bị sản xuất nguyên liệu MMA được thể hiện trong Fig.5.

Trong thiết bị sản xuất được thể hiện trong Fig.5, thiết bị reforming 101 được dùng làm bộ phận reforming. Thiết bị reforming 101 gần như giống với thiết

bị reforming 1 được thể hiện trong Fig.1 và có cấu trúc trong đó ống xúc tác được nhồi chất xúc tác reforming CO_2 được đặt trong lò gia nhiệt 102, và khí hydrocacbon thấp như khí tự nhiên được đưa vào ống xúc tác qua đường dẫn cấp nguyên liệu L101. Đường ống cấp CO_2 L102 và đường dẫn cấp hơi nước L103 một cách tương ứng để cấp cacbon đioxit và hơi nước được nối với đường dẫn cấp nguyên liệu L101.

Để làm nhiên liệu cho bộ đốt của lò gia nhiệt 102, khí hydrocacbon thấp được sử dụng, nó được cấp qua đường dẫn rẽ nhánh L104 được phân nhánh ở phía trước của đường dẫn cấp nguyên liệu L101 nêu trên. Ngoài ra, các chất khí khác nhau được đẩy từ bộ phận tách cacbon monoxit và bộ phận tạo metanol được sử dụng. Các khí xả sau quá trình đốt cháy các nhiên liệu khác nhau được xả ra ngoài qua đường dẫn khí xả L105.

Một phần của khí đốt tổng hợp đã được tạo ra trong thiết bị reforming 101 được chiết ra và được cấp vào bộ phận tách cacbon monoxit qua đường dẫn L121, và phần còn lại được cấp vào bộ phận tạo metanol qua đường dẫn L106. Trước tiên, bộ phận tách cacbon monoxit sẽ được mô tả. Bộ phận tách cacbon monoxit bao gồm bộ phận loại bỏ CO_2 103 để loại bỏ cacbon đioxit ra khỏi phần đã chiết của khí đốt tổng hợp, và bộ phận tách cryo 104 để xử lý khí đã được loại bỏ CO_2 trong bộ phận loại bỏ CO_2 103 để tách khí thành khí cacbon monoxit và các chất khí khác.

Bộ phận loại bỏ CO_2 103 có thể sử dụng, ví dụ, quy trình hấp thụ hóa học sử dụng chất hấp thụ như dung dịch alkanolamin và dung dịch kiềm. Quy trình này cho phép hấp thụ cacbon đioxit có trong khí đốt tổng hợp bởi việc tiếp xúc kiểu dòng ngược khí đốt tổng hợp với chất hấp thụ trong cột hấp thụ. Khí đã loại bỏ CO_2 được xả ra từ đỉnh của cột hấp thụ, và được cấp vào bộ phận tách cryo 104 tiếp sau. Mặt khác, chất hấp thụ đã hấp thụ cacbon đioxit được xả ra từ đáy của cột hấp thụ, được cấp vào cột tái sinh, và được tái sinh trong nó bằng cách gia nhiệt. Cacbon đioxit được cất từ chất hấp thụ trong quá trình tái sinh được xả ra khỏi đỉnh của cột tái sinh, và được đưa trở lại làm khí tuần hoàn tới phía trước của thiết bị reforming 101 qua đường dẫn L122.

Trong bộ phận tách cryo 104, khí đã loại bỏ CO_2 được hóa lỏng bằng cách

làm lạnh, và sau đó được tách thành hydro, hydrocacbon thấp và cacbon monoxit bởi quá trình cất lại. Một phần của hydro được tách được đưa trở lại tới phía trước của bộ phận tạo metanol qua đường dẫn L123. Hydro được tách này cũng được cấp làm khí làm sạch vào bộ phận loại bỏ lưu huỳnh (không được thể hiện) nằm phía trước thiết bị reforming 101 qua đường dẫn L124. Ngoài ra, hydrocacbon thấp được tách được cấp vào bộ đốt của lò gia nhiệt 102 nêu trên qua đường dẫn L125. Mặt khác, cacbon monoxit được cấp vào bộ phận sản xuất MMA 109 nằm sau qua đường dẫn L126 và được sử dụng trong đó làm nguyên liệu cho MMA.

Tiếp theo, bộ phận tạo metanol sẽ được mô tả. Bộ phận tạo metanol này được cấu thành từ thiết bị phản ứng metanol 105 để tổng hợp metanol bởi phản ứng của khí đốt tổng hợp đã tạo ra trong thiết bị reforming 101 với sự có mặt của chất xúc tác, bộ phận tuần hoàn 106 để tách metanol được tổng hợp trong thiết bị phản ứng metanol 105 dưới dạng metanol thô ra khỏi khí tồn dư chứa khí chưa phản ứng, và để kết hợp khí tồn dư làm khí tuần hoàn cùng với khí đốt tổng hợp, và bộ phận tách hydro 108 để tách khí hydro từ ít nhất là một phần của khí tuần hoàn và để kết hợp khí hydro với khí đốt tổng hợp.

Bộ tách metanol 107 để sản xuất metanol có độ tinh khiết cao bằng cách tinh chế metanol thô được tạo ra bởi bộ phận tuần hoàn 106 nằm phía sau bộ phận tuần hoàn 106. Do các bộ phận cấu thành này là gần giống như thiết bị phản ứng metanol 3, bộ phận tuần hoàn 4, bộ phận tách hydro 6 và bộ tách metanol 5 được thể hiện trong Fig.1, một cách tương ứng, nên phần mô tả chi tiết về chúng được bỏ qua.

Đường dẫn nối L106 đi ra từ thiết bị reforming 101 và hướng về thiết bị phản ứng metanol 105 cũng được kết hợp với đường dẫn khí hydro đã được tách trong bộ phận tách cryo 104 nêu trên và đường dẫn khí hydro có độ tinh khiết cao đã được tách ra trong bộ phận tách hydro 108 để tạo ra đường dẫn L107. Cụ thể là, đường dẫn L106 cho khí đốt tổng hợp tồn dư nằm lại sau khi một phần được chiết ra cho bộ phận tách cacbon monoxit kết hợp với đường dẫn L112 và đường dẫn L123 để tạo ra đường dẫn L107.

Đường dẫn L107 cũng kết hợp với đường dẫn cho khí tuần hoàn trong bước tổng hợp metanol để tạo thành đường dẫn L108. Cụ thể là, khí tồn dư chứa

khí chưa phản ứng còn lại sau quá trình tách metanol thô trong bộ phận tuần hoàn 106 được cấp vào phía trước của thiết bị phản ứng metanol 105 để tái tuần hoàn trong khi áp suất của nó được duy trì ở áp suất cao, và kết hợp với khí đi qua đường dẫn L107. Khí đi qua đường dẫn L108 sau khi kết hợp tiếp đó được cấp vào thiết bị phản ứng metanol 105. Lưu ý rằng đường dẫn xả khí L111 để chiết ra một phần của khí tuần hoàn nằm trên đường dẫn tuần hoàn. Khí đã được chiết ra qua đường dẫn xả khí L111 được tiến hành xử lý đốt cháy bởi bộ đốt đã nêu trên của lò gia nhiệt 102 bằng chất lưu được đẩy ra từ bộ tách metanol 107 qua đường dẫn L110 và khí trong đường dẫn rẽ nhánh 104.

Hơn thế nữa, đường dẫn thu gom để thu gom ít nhất là một phần của khí được chiết ra từ đường dẫn tuần hoàn nằm trên đường dẫn xả khí 111. Đường dẫn thu gom này được nối với bộ phận tách hydro 108. Trong bộ phận tách hydro 108, khí đã được thu gom được tiến hành công đoạn cất phân đoạn để tách khí hydro có độ tinh khiết cao. Khí hydro có độ tinh khiết cao đã được tách ra kết hợp vào đường dẫn L106 qua đường dẫn 112. Mặt khác, khí còn lại sau quá trình tách khí hydro có độ tinh khiết cao được cấp vào bộ đốt nêu trên của lò gia nhiệt 102 qua đường dẫn L113 và được tiến hành xử lý đốt cháy trong đó.

Nhờ các quy trình nêu trên, nguyên liệu MMA có thể được sản xuất trong khi sản xuất metanol dưới dạng một sản phẩm. Cụ thể là, một phần của metanol sản phẩm được tạo ra trong bộ tách metanol 107 được chiết ra qua đường dẫn L120, và metanol này được cấp vào bộ phận sản xuất MMA 109 làm nguyên liệu MMA, cùng với cacbon monoxit được cấp từ bộ phận tách cacbon monoxit qua đường dẫn L126 và etylen được cấp từ bên ngoài của hệ thống qua đường dẫn L127. Bằng cách như vậy, sẽ có thể chiết được MMA sản phẩm từ đường dẫn L128 đồng thời chiết ra metanol sản phẩm từ đường dẫn L109.

Tiếp theo, phương pháp để sản xuất nguyên liệu MMA sẽ được mô tả, nó được tiến hành bằng cách sử dụng thiết bị sản xuất nêu trong Fig.5 được mô tả ở trên. Phương pháp này bao gồm bước reforming bằng cách đưa khí hydrocacbon thấp cùng với cacbon đioxit và hơi nước vào thiết bị reforming được nhồi chất xúc tác reforming CO_2 , bước tách cacbon monoxit bằng cách chiết một phần của khí đốt tổng hợp đã tạo ra trong bước reforming và tách cacbon monoxit từ một phần

của khí đốt tổng hợp, và bước tạo metanol bằng cách xử lý khí đốt tổng hợp tồn dư sau quá trình chiết một phần của khí đốt tổng hợp để tạo ra metanol.

Nhằm mô tả cụ thể hơn, đầu tiên, một phần của khí cho nhiên liệu của lò gia nhiệt 102 được chiết ra từ khí hydrocacbon thấp đã được cấp từ bên ngoài của hệ thống, tiếp đó cacbon đioxit từ bộ phận loại bỏ CO_2 103 và cacbon đioxit từ bên ngoài của hệ thống được bổ sung vào khí hydrocacbon thấp cho quá trình reforming CO_2 , và hơi nước cho quá trình reforming hơi nước được bổ sung tiếp vào nó. Khí trộn này được đưa vào thiết bị reforming 101 làm khí nguyên liệu. Lưu ý rằng khí hydrocacbon thấp có thể được tiến hành xử lý để loại bỏ các thành phần lưu huỳnh nếu cần, và trong trường hợp này, khí hydro từ bộ phận tách cryo 104 có thể được bổ sung làm khí làm sạch.

Như đã nêu trong phần mô tả đối với phương pháp sản xuất trong thiết bị được thể hiện trong Fig.1, tốt hơn nếu lượng cacbon đioxit được bổ sung từ bên ngoài của hệ thống được khống chế để sao cho tỷ lệ CO_2 /cacbon trong khí nguyên liệu được đưa vào thiết bị reforming 101 là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,6, và tốt hơn nữa là được khống chế để sao cho tỷ lệ này nằm trong khoảng từ 0,3 đến 0,5. Ngoài ra, tốt hơn nếu lượng hơi nước được bổ sung từ bên ngoài của hệ thống được khống chế để sao cho tỷ lệ hơi nước/cacbon trong khí nguyên liệu được đưa vào thiết bị reforming 101 là nằm trong khoảng từ 0,7 đến 1,7, và tốt hơn nữa là được khống chế để sao cho tỷ lệ này nằm trong khoảng từ 1,0 đến 1,4.

Ngoài ra, như đã nêu trên, tốt hơn nếu khống chế phía bên trong của ống xúc tác của thiết bị reforming 101 để sao cho nhiệt độ phản ứng tại cửa ra là nằm trong khoảng từ 800°C đến 950°C và áp suất phản ứng là nằm trong khoảng từ 1,0MPaG đến 3,0MPaG. Ngoài ra, tốt hơn là khí đốt tổng hợp tại cửa ra của thiết bị reforming 101 có hoạt độ cacbon nằm trong khoảng từ 0,36 đến 1,0. Bằng cách khống chế các điều kiện phản ứng để nằm trong các khoảng này và khống chế thành phần của khí nguyên liệu để duy trì tỷ lệ hơi nước/cacbon và tỷ lệ CO_2 /cacbon trong các khoảng nêu trên, khí nguyên liệu có thể được tạo ra một cách có hiệu quả mà không gây ra sự kết lắng cacbon.

Một phần của khí đốt tổng hợp ra khỏi thiết bị reforming 101 được chiết ra và được cấp vào bộ phận tách cacbon monoxit, và khí đốt tổng hợp tồn dư được

cấp vào bộ phận tổng hợp metanol. Trong bộ phận tách cacbon monoxit, như đã nêu trên, cacbon monoxit làm nguyên liệu MMA được tạo ra bởi bộ phận loại bỏ CO_2 103 và bộ phận tách cryo 104. Mặt khác, trong bộ phận tổng hợp metanol, khí đốt tổng hợp tồn dư được làm lạnh và được nén, và sau đó khí đốt tổng hợp được kết hợp với khí hydro từ bộ phận tách cryo 104 và khí hydro có độ tinh khiết cao đã được tách ra trong bộ phận tách hydro 108.

Khí này sau khi kết hợp được kết hợp tiếp vào khí tuần hoàn được đề cập ở dưới, và khí thu được được cấp vào thiết bị phản ứng metanol 105. Do phương pháp dưới đây là tương tự như phương pháp đã được mô tả đối với phương pháp sản xuất trong thiết bị được thể hiện trong Fig.1, nên phần mô tả về nó được bỏ qua. Khí đi qua đường dẫn L107 trong đó trị số R nêu trên đã điều chỉnh được tạo ra bởi việc kết hợp khí đốt tổng hợp tồn dư sau khi chiết ra một phần của khí đốt tổng hợp với khí hydro từ bộ phận tách cryo 104 và khí hydro có độ tinh khiết cao từ bộ phận tách hydro 108.

Như được mô tả ở trên, bằng cách không chế trị số R của khí nguyên liệu trong bước tạo metanol nằm trong khoảng được mong muốn bằng cách sử dụng khí hydro có độ tinh khiết cao được đưa vào từ bộ phận tách hydro 108, trị số R của khí đã tạo ra tại cửa ra của thiết bị reforming 101 trước khi bổ sung khí hydro có thể được giảm xuống thấp hơn 2 trong khi duy trì khí nguyên liệu vào bước tạo metanol với tỷ lệ theo hệ số tỷ lượng tối ưu cho việc tổng hợp metanol. Bằng cách như vậy, sẽ có thể sản xuất được nguyên liệu axit axetic và nguyên liệu MMA một cách có hiệu quả. Ngoài ra, do tỷ lệ hơi nước/cacbon của khí nguyên liệu vào thiết bị reforming 101 có thể được giảm xuống, nên nhu cầu nhiệt của thiết bị reforming 101 cũng có thể được giảm xuống.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1

Phù hợp với sơ đồ khối trong Fig.1, việc thử nghiệm quy trình được thực hiện mô phỏng trường hợp trong đó metanol được tạo ra từ khí tự nhiên. Trong số các điều kiện vận hành của thiết bị reforming 1, nhiệt độ tại cửa ra là 875°C , áp suất tại cửa ra là 2,0MPaG, tỷ lệ hơi nước/cacbon của khí nguyên liệu tại cửa vào

là 1,5, và tỷ lệ $\text{CO}_2/\text{cacbon}$ của nó là 0,25. Ngoài ra, nhu cầu nhiệt của thiết bị reforming 1 là 288Gcal/giờ, và lưu lượng của chất lưu chảy qua đường dẫn L8 là 2500000Nm³/giờ. Ngoài ra, 25000Nm³/giờ của khí hydro được tách ra khỏi một phần của khí được chiết ra từ vòng tuần hoàn để làm sạch cho và được bổ sung vào khí đốt tổng hợp sao cho trị số R của chất lưu chảy qua đường dẫn L7 đạt mức bằng 2,0. Kết quả của việc thử nghiệm quy trình này được thể hiện trong Bảng 1 dưới đây.

Bảng 1

Đường dẫn	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Tên chất lưu	Khí tự nhiên	CO ₂	Hơi nước	Khí tự nhiên	Khí xả	Khí H ₂	Khí đốt tổng hợp	Khí đốt tổng hợp	MeO H	Đã loại bỏ MeOH	Khí làm sạch	Khí đã loại bỏ H ₂
Lưu lượng (Nm ³ /giờ) (tấn/giờ)	116000	26000	-	5400	640000	25000	450000	2,500000	-	6000	35000	39000
	-	-	160	-	-	-	-	-	152	-	-	-
Thành phần (%mol)												
H ₂	-	-	-	-		100	63	49	-			
CO	-	-	-	-		-	21	9	-			
CO ₂	-	100	-	-		-	7	8	-			
N ₂	0,1	-	-	0,1		-	-	-	-			
CH ₄	91,5	-	-	91,5		-	9	33	-			
C ₂	4,2	-	-	4,2		-	-	-	-			
C ₃	2,5	-	-	2,5		-	-	-	-			
C ₄	1,3	-	-	1,3		-	-	-	-			
C ₅	0,4	-	-	0,4		-	-	-	-			
C ₆	0,1	-	-	0,1		-	-	-	-			
MeOH/H ₂ O	-	-	-/100	-		-	-	-	100/0			

Như có thể thấy được từ các kết quả của Bảng 1, do trị số R của khí tại cửa ra của thiết bị reforming 1 có thể được chặn ở một trị số thấp hơn 2 đồng thời vẫn duy trì trị số tối ưu R=2 trong bước tổng hợp metanol, nên lượng bổ sung của cacbon đioxit được dùng làm khí nguyên liệu cho metanol có thể được tăng lên, và nồng độ metan trong vòng tuần hoàn có thể được giảm xuống. Do đó, sẽ có thể tạo ra được sản lượng metanol là 3640 tấn/ngày (152 tấn/giờ). Ngoài ra, trong các điều kiện phản ứng reforming đã nêu trên, hoạt độ cacbon (Ac) của khí đốt tổng hợp tại cửa ra của thiết bị reforming 1 là 0,43. Mặc dù cacbon có thể có khả năng kết lắng trong điều kiện này, song việc sử dụng chất xúc tác reforming chứa chất mang MgO và Ru và/hoặc Rh được chất trên nó với lượng nằm trong khoảng từ 200ppm khối lượng đến 2000ppm khối lượng cho phép có thể thực hiện được

phản ứng reforming tốt mà không gây ra sự kết lắng cacbon.

Ví dụ so sánh 1

Để so sánh với Ví dụ 1, việc thử nghiệm quy trình được tiến hành trong cùng một điều kiện giống như trong Ví dụ 1 nêu trên, chỉ khác là bước tách hydro không được sử dụng như được thể hiện trong sơ đồ khối được thể hiện trong Fig.4. Kết quả của việc thử nghiệm quy trình được thể hiện trong Bảng 2 dưới đây.

Bảng 2

Đường dẫn	1	2	3	4	5	7	8	9	10	11
Tên chất lưu	Khí tự nhiên	CO ₂	Hơi nước	Khí tự nhiên	Khí xả	Khí đốt tổng hợp	Khí đốt tổng hợp	MeOH	Đã loại bỏ MeOH	Khí làm sạch
Lưu lượng (Nm ³ /giờ) (tấn/giờ)	116000 -	26000 -	- 160	5400 -	740000 -	430000 -	2,500000 -	- 144	7000 -	93000 -
Thành phần (%mol)										
H ₂	-	-	-	-		61	42	-		
CO	-	-	-	-		22	11	-		
CO ₂	-	100	-	-		7	11	-		
N ₂	0,1	-	-	0,1		-	-	-		
CH ₄	91,5	-	-	91,5		9	35	-		
C ₂	4,2	-	-	4,2		-	-	-		
C ₃	2,5	-	-	2,5		-	-	-		
C ₄	1,3	-	-	1,3		-	-	-		
C ₅	0,4	-	-	0,4		-	-	-		
C ₆	0,1	-	-	0,1		-	-	-		
MeOH/H ₂ O	-	-	-/100	-		-	-	100/0		

Như có thể thấy được từ các kết quả của Bảng 2, do trị số R của chất lưu chảy qua đường dẫn L7 là 1,8, nó thấp hơn trị số trong Ví dụ 1, và nồng độ metan trong vòng tuần hoàn là cao hơn trị số trong Ví dụ 1, nên sản lượng metanol là 3450 tấn/ngày (144 tấn/giờ), nó thấp hơn khoảng 5% so với ở Ví dụ 1.

Ví dụ 2

Việc thử nghiệm quy trình được tiến hành trong cùng một điều kiện giống như trong Ví dụ 1 nêu trên, chỉ khác là tỷ lệ hơi nước/cacbon của khí nguyên liệu tại cửa vào của thiết bị reforming 1 là 1,35, và tỷ lệ CO₂/cacbon của nó là 0,29, và 42000Nm³/giờ khí hydro được tách ra từ một phần của khí đã được chiết ra từ vòng tuần hoàn để làm sạch cho, và được bổ sung vào khí đốt tổng hợp. Kết quả

của việc thử nghiệm quy trình được thể hiện trong Bảng 3 dưới đây.

Bảng 3

Đường dẫn	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Tên chất lưu	Khí tự nhiên	CO ₂	Hơi nước	Khí tự nhiên	Khí xả	Khí H ₂	Khí đốt tổng hợp	Khí đốt tổng hợp	MeOH	Đã loại bỏ MeOH	Khí làm sạch	Khí đã loại bỏ H ₂
Lưu lượng (Nm ³ /giờ) (tấn/giờ)	118000	39000	- 150	5400	650000	42000	470000	2,500000	- 156	6,100	890	65000
Thành phần (%mol)												
H ₂	-	-	-	-		100	62	49	-			
CO	-	-	-	-		-	21	9	-			
CO ₂	-	100	-	-		-	7	8	-			
N ₂	0,1	-	-	0,1		-	-	-	-			
CH ₄	91,5	-	-	91,5		-	9	33	-			
C ₂	4,2	-	-	4,2		-	-	-	-			
C ₃	2,5	-	-	2,5		-	-	-	-			
C ₄	1,3	-	-	1,3		-	-	-	-			
C ₅	0,4	-	-	0,4		-	-	-	-			
C ₆	0,1	-	-	0,1		-	-	-	-			
MeOH/H ₂ O	-	-	-/100	-		-	-	-	100/0			

Như thấy được từ kết quả trong bảng 3, do một lượng lớn hơn của khí hydro so với ở Ví dụ 1 được bổ sung vào khí đốt tổng hợp, nên thiết bị reforming có thể được vận hành với một tỷ lệ hơi nước/cacbon thấp hơn so với ở Ví dụ 1. Do đó, lượng bổ sung của cacbon đioxit có thể được tăng lên hơn so với ở Ví dụ 1, và do vậy sản lượng metanol là 3740 tấn/ngày (156 tấn/giờ), nó cao hơn khoảng khoảng 3% so với ở Ví dụ 1.

Lưu ý rằng trong các điều kiện này để phản ứng reforming trong Ví dụ 2, hoạt độ cacbon (Ac) của khí đốt tổng hợp tại cửa ra của thiết bị reforming 1 là 0,49. Mặc dù cacbon có thể có khả năng kết lắng trong điều kiện này, song việc sử dụng chất xúc tác reforming chứa chất mang MgO và Ru và/hoặc Rh được chất trên nó với lượng nằm trong khoảng từ 200ppm khối lượng đến 2000ppm khối lượng cho phép có thể thực hiện được phản ứng reforming tốt mà không gây ra sự kết lắng cacbon.

Ví dụ so sánh 2

Để so sánh với Ví dụ 2, việc thử nghiệm quy trình được tiến hành trong cùng một điều kiện giống như trong Ví dụ 2 ở trên, chỉ khác là bước tách hydro

không được sử dụng như được thể hiện trong sơ đồ khối được thể hiện trong Fig.4. Kết quả của việc thử nghiệm quy trình được thể hiện trong Bảng 4 dưới đây.

Bảng 4

Đường dẫn	1	2	3	4	5	7	8	9	10	11
Tên chất lưu	Khí tự nhiên	CO ₂	Hơi nước	Khí tự nhiên	Khí xả	Khí đốt tổng hợp	Khí đốt tổng hợp	MeOH	Đã loại bỏ MeOH	Khí làm sạch
Lưu lượng (Nm ³ /giờ) (tấn/giờ)	120000	39000	-	5400	750000	430000	2,500000	-	7,700	100000
Thành phần (%mol)										
H ₂	-	-	-	-		59	38	-		
CO	-	-	-	-		23	13	-		
CO ₂	-	100	-	-		7	13	-		
N ₂	0,1	-	-	0,1		-	-	-		
CH ₄	91,5	-	-	91,5		10	36	-		
C2	4,2	-	-	4,2		-	-	-		
C3	2,5	-	-	2,5		-	-	-		
C4	1,3	-	-	1,3		-	-	-		
C5	0,4	-	-	0,4		-	-	-		
C6	0,1	-	-	0,1		-	-	-		
MeOH/H ₂ O	-	-	-/100	-		-	-	100/0		

Như có thể thấy được từ các kết quả của Bảng 4, do trị số R của chất lưu chảy qua đường dẫn L7 là 1,68 và là thấp hơn trị số ở Ví dụ 2, và nồng độ metan trong vòng tuần hoàn là cao hơn trị số trong Ví dụ 2, nên sản lượng metanol là 3450 tấn/ngày (144 tấn/giờ), nó thấp hơn khoảng 8% so với ở Ví dụ 2.

Ví dụ so sánh 3

Việc thử nghiệm quy trình được tiến hành theo sơ đồ quy trình được thể hiện trong Fig.4, mô phỏng cho trường hợp khi trị số R của chất lưu chảy qua đường dẫn L7 được thiết lập bằng 2,0 bằng cách điều chỉnh lượng bổ sung của cacbon đioxit thay cho vì bổ sung khí hydro. Cụ thể là, trong Ví dụ so sánh 3 này, việc thử nghiệm quy trình được tiến hành trong cùng một điều kiện giống như trong Ví dụ 2 ở trên, chỉ khác là bước tách hydro không được sử dụng và trị số R của chất lưu chảy qua đường dẫn L7 được thiết lập bằng 2,0 bằng cách khống chế lưu lượng của chất lưu chảy qua đường dẫn L2. Trong các điều kiện phản ứng này, tỷ lệ hơi nước/cacbon của khí nguyên liệu tại cửa vào của thiết bị reforming 1 là 1,75, và tỷ lệ CO₂/cacbon của nó là 0,20. Kết quả của việc thử nghiệm quy trình

được thể hiện trong Bảng 5 dưới đây.

Bảng 5

Đường dẫn	1	2	3	4	5	7	8	9	10	11
Tên chất lưu	Khí tự nhiên	CO ₂	Hơi nước	Khí tự nhiên	Khí xả	Khí đốt tổng hợp	Khí đốt tổng hợp	MeOH	Đã loại bỏ MeOH	Khí làm sạch
Lưu lượng (Nm ³ /giờ) (tấn/giờ)	111000 -	25000 -	- 180	5400 -	630000 -	430000 -	2,500000 -	- 145	5,700 -	84000 -
Thành phần (%mol)										
H ₂	-	-	-	-		63	49	-		
CO	-	-	-	-		20	8	-		
CO ₂	-	100	-	-		8	8	-		
N ₂	0,1	-	-	0,1		-	-	-		
CH ₄	91,5	-	-	91,5		8	33	-		
C ₂	4,2	-	-	4,2		-	-	-		
C ₃	2,5	-	-	2,5		-	-	-		
C ₄	1,3	-	-	1,3		-	-	-		
C ₅	0,4	-	-	0,4		-	-	-		
C ₆	0,1	-	-	0,1		-	-	-		
MeOH/H ₂ O	-	-	-/100	-		-	-	100/0		

Như thấy được từ kết quả trong Bảng 5, do hydro không được bổ sung vào khí đốt tổng hợp, nên cần phải nâng cao tỷ lệ hơi nước/cacbon tại cửa vào của thiết bị reforming tới 1,75, nó là cao hơn trị số trong Ví dụ 2, để thiết lập trị số R tới 2 tại cửa ra của thiết bị reforming 1, và do vậy lượng cacbon đioxit có thể được bổ sung là thấp hơn ở Ví dụ 2. Do đó, sản lượng metanol là 3480 tấn/ngày (145 tấn/giờ), nó thấp hơn khoảng 7% so với ở Ví dụ 2. Lưu ý rằng trong các điều kiện này cho phản ứng reforming, hoạt độ cacbon Ac của khí đốt tổng hợp tại cửa ra của thiết bị reforming 1 là 0,35.

Ví dụ so sánh 4

Việc thử nghiệm quy trình được tiến hành theo sơ đồ quy trình được thể hiện trong Fig.4, mô phỏng cho trường hợp khi quá trình reforming được tiến hành bằng cách reforming hơi nước thông thường. Cụ thể là, trong Ví dụ so sánh 4 này, việc thử nghiệm quy trình được tiến hành trong cùng một điều kiện giống như trong Ví dụ 2 ở trên, chỉ khác là bước tách hydro không được sử dụng, và lưu lượng của chất lưu chảy qua đường dẫn L2 được thiết lập bằng không. Trong các điều kiện phản ứng này, tỷ lệ hơi nước/cacbon của khí nguyên liệu tại cửa vào của thiết bị reforming 1 là 3,00, và tỷ lệ CO₂/cacbon của nó là 0,00. Kết quả của việc

thử nghiệm quy trình được thể hiện trong Bảng 6 dưới đây.

Bảng 6

Đường dẫn	1	2	3	4	5	7	8	9	10	11
Tên chất lưu	Khí tự nhiên	CO ₂	Hơi nước	Khí tự nhiên	Khí xả	Khí đốt tổng hợp	Khí đốt tổng hợp	MeOH	Đã loại bỏ MeOH	Khí làm sạch
Lưu lượng (Nm ³ /giờ) (tấn/giờ)	96000 -	- -	- 260	7,900 -	590000 -	410000 -	2,500000 -	- 125	1,600 -	110000 -
Thành phần (%mol)										
H ₂	-	-	-	-		73	80	-		
CO	-	-	-	-		15	4	-		
CO ₂	-	-	-	-		8	3	-		
N ₂	0,1	-	-	0,1		-	-	-		
CH ₄	91,5	-	-	91,5		4	13	-		
C ₂	4,2	-	-	4,2		-	-	-		
C ₃	2,5	-	-	2,5		-	-	-		
C ₄	1,3	-	-	1,3		-	-	-		
C ₅	0,4	-	-	0,4		-	-	-		
C ₆	0,1	-	-	0,1		-	-	-		
MeOH/H ₂ O	-	-	-/100	-		-	-	100/0		

Như có thể thấy được từ các kết quả của Bảng 6, do cacbon đioxit không được bổ sung, nên lượng cacbon làm nguyên liệu cho metanol giảm xuống và trị số R của chất lưu chảy qua đường dẫn L7 là 2,85, sản lượng metanol là 3000 tấn/ngày (125 tấn/giờ), nó thấp hơn khoảng 19% so với ở Ví dụ 2. Lưu ý rằng trong các điều kiện này cho phản ứng reforming, hoạt độ cacbon Ac của khí đốt tổng hợp tại cửa ra của thiết bị reforming 1 là 0,15.

Ví dụ tham chiếu

Đối với ví dụ tham chiếu, việc thử nghiệm quy trình trong trường hợp khi 125 tấn/giờ metanol sản phẩm được sản xuất được tiến hành mô phỏng cho một thiết bị sản xuất metanol thông thường bao gồm thiết bị reforming hơi nước được thể hiện trong Fig.9. Trong số các điều kiện cho việc thử nghiệm quy trình, nhiệt độ tại cửa ra của ống xúc tác của thiết bị reforming 101 là 875°C, và áp suất tại cửa ra là 2,0MPaG. Ngoài ra, tỷ lệ hơi nước/cacbon của khí nguyên liệu được cấp vào bộ reforming 101 là 3,0. Kết quả của việc thử nghiệm quy trình này được thể hiện trong Bảng 7 dưới đây.

Bảng 7

Đường dẫn	101	103	104	105	106	108	109	110	111	115
-----------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Tên chất lưu	NG cấp	Hơi nước	NG nhiên liệu	Khí xả	SG cho MeOH	đầu vào MeOH	MeOH sản phẩm	OVHD bộ tách	Khí làm sạch thiết bị phản ứng MeOH	H ₂ để khử lưu huỳnh
Lưu lượng thể tích ($\times 10^3 \text{ Nm}^3/\text{giờ}$)	96	-	7,9	591	411	2503	-	1,6	109	5,3
Lưu lượng khối (tấn/giờ)	-	265	-	-	-	-	125	-	-	-
Thành phần (%mol)										
H ₂	0,0	0,0	0,0	0,0	72,7	80,2	0,0	20,9	81,6	72,7
O ₂	0,0	0,0	0,0	1,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
N ₂	0,1	0,0	0,1	68,3	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0
CO	0,0	0,0	0,0	0,0	14,7	3,7	0,0	2,2	1,5	14,7
CO ₂	0,0	0,0	0,0	5,1	8,0	2,7	0,0	30,5	1,6	8,0
H ₂ O	0,0	100,0	0,0	24,9	0,5	0,1	0,0	0,0	0,1	0,5
CH ₄	91,5	0,0	91,5	0,0	4,0	12,8	0,0	46,4	14,5	4,0
C ₂ H ₆	4,2	0,0	4,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₃ H ₈	2,5	0,0	2,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₄ H ₁₀	1,3	0,0	1,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₅ H ₁₂	0,4	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₆ ⁺	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CH ₃ OH	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	100,0	0,0	0,6	0,0
C ₂ H ₄	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Tổng cộng	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Như thấy được từ kết quả trong Bảng 7, lưu lượng theo thể tích của khí tự nhiên được cấp vào bộ reforming 101 là $96 \times 10^3 \text{ Nm}^3/\text{giờ}$. Ngoài ra, trị số R của khí đốt tổng hợp được tạo ra trong thiết bị reforming 101 là 2,85.

Ví dụ 3

Tiếp theo, thiết bị sản xuất metanol bao gồm thiết bị reforming có chất xúc tác reforming hơi nước được nhồi trong đó, đã được đề xuất sử dụng trong Ví dụ tham chiếu nêu trên, được biến đổi bằng cách thay thế chất xúc tác reforming hơi nước bằng chất xúc tác reforming CO₂ và bố trí một bộ phận để tách cacbon monoxit từ một phần của khí đốt tổng hợp được tạo ra bằng cách reforming với sự có mặt của chất xúc tác reforming CO₂. Với sự bố trí này, việc thử nghiệm quy trình được tiến hành mô phỏng cho trường hợp MMA được tạo ra bằng cách sử dụng các nguyên liệu metanol và cacbon monoxit được tạo ra bởi thiết bị đã biến đổi này và etylen được đưa vào từ bên ngoài của hệ thống.

Cụ thể là, như được thể hiện trong sơ đồ khối trong Fig.5, thiết bị nêu trên

sau khi biến đổi tạo ra metanol sản phẩm bằng cách bổ sung cacbon đioxit và hơi nước vào khí tự nhiên, và quá trình reforming khí tự nhiên với sự có mặt của chất xúc tác reforming CO_2 , và sau đó chiết ra một phần của khí đốt tổng hợp được tạo ra để tách cacbon monoxit được đề cập ở dưới trước khi xử lý khí đốt tổng hợp còn lại trong bước tạo metanol. Ngoài ra, phần được chiết ra của khí đốt tổng hợp được xử lý trong bộ phận loại bỏ CO_2 103 và bộ phận tách cryo 104, nhờ đó tách cacbon monoxit từ phần được chiết ra của khí đốt tổng hợp. Một phần của metanol và cacbon monoxit đã tạo ra như vậy được cấp vào bộ phận sản xuất MMA 109 cùng với etylen được đưa vào từ bên ngoài của hệ thống để tạo ra MMA.

Trong số các điều kiện cho việc thử nghiệm quy trình đã nêu trên, nhiệt độ tại cửa ra và áp suất tại cửa ra của ống xúc tác của thiết bị reforming 101 lần lượt là 875°C và 1,85MPaG. Ngoài ra, tỷ lệ hơi nước/cacbon của khí nguyên liệu được cấp vào bộ reforming 101 là 1,22, và tỷ lệ CO_2 /cacbon của nó là 0,34. Ngoài ra, một phần của khí làm sạch từ vòng tuần hoàn của bước tạo metanol được thu gom và được tiến hành xử lý tách để tạo ra hydro có độ tinh khiết cao. Hydro có độ tinh khiết cao và hydro từ bộ phận tách cryo 104 được kết hợp vào khí đốt tổng hợp để cấp cho bước tạo metanol để điều chỉnh trị số R của khí đã kết hợp chảy qua đường dẫn L107 tới 2,0. Kết quả của việc thử nghiệm quy trình trong thiết bị sản xuất metanol bao gồm bước reforming được thể hiện trong Bảng 8 dưới đây, và kết quả của việc thử nghiệm quy trình trong các thiết bị khác, chủ yếu là trong bước tách cacbon monoxit, được thể hiện trong Bảng 9 dưới đây.

Bảng 8

Đường dẫn	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113
Tên chất lưu	NG cấp	CO ₂	Hơi nước	NG nhiên liệu	Khí xả	SG cho MeO H	H ₂ +SG tái tuần hoàn	đầu vào MeOH	MeOH sản phẩm	OVHD bộ tách	Khí làm sạch thiết bị phản ứng MeOH	PSA H ₂	Khí xả PSA
Lưu lượng thể tích (× 10 ³ Nm ³ /giờ)	119	43	-	5,0	649	392	450	2304	-	5,9	4,1	38	58
Lưu lượng khối (tấn/giờ)	-	-	134	-	-	-	-	-	125	-	-	-	-
Thành phần (%mol)													
H ₂	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	57,3	62,5	49,5	0,0	5,1	46,4	100,0	11,5
O ₂	0,0	0,0	0,0	0,0	1,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
N ₂	0,1	0,0	0,0	0,1	69,7	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1
CO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	24,7	21,8	9,5	0,0	3,5	6,5	0,0	10,8
CO ₂	0,0	100,0	0,0	0,0	10,6	7,2	6,3	7,9	0,0	47,9	8,3	0,0	13,7
H ₂ O	0,0	0,0	100,0	0,0	18,0	0,5	0,5	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1
CH ₄	91,5	0,0	0,0	91,5	0,0	10,3	8,9	32,2	0,0	43,5	37,8	0,0	62,3
C ₂ H ₆	4,2	0,0	0,0	4,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₃ H ₈	2,5	0,0	0,0	2,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₄ H ₁₀	1,3	0,0	0,0	1,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₅ H ₁₂	0,4	0,0	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₆ ⁺	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CH ₃ OH	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	100,0	0,0	0,9	0,0	1,5
C ₂ H ₄	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
MMA	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Tổng cộng	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Bảng 9

Đường dẫn	120	121	122	123	124	125	126	127	128
Tên chất lưu	MeOH cho hóa chất	SG cho CO	CO ₂ tái tuần hoàn	H ₂ cho phản ứng MeOH	H ₂ cho Desul	Khí giàu CH ₄	CO cho hóa chất	C ₂ H ₄	MMA
Lưu lượng thể tích ($\times 10^3 \text{Nm}^3/\text{giờ}$)	-	41	3,1	20	5,1	4,3	8,5	9,4	-
Lưu lượng khối (tấn/giờ)	27	-	-	-	-	-	-	-	34
Thành phần (%mol)									
H ₂	0,0	57,3	0,0	93,4	93,4	1,9	0,0	0,0	0,0
O ₂	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
N ₂	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0
CO	0,0	24,7	0,0	6,6	6,6	0,0	99,8	0,0	0,0
CO ₂	0,0	7,2	99,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
H ₂ O	0,0	0,5	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CH ₄	0,0	10,3	0,0	0,0	0,0	98,1	0,1	0,0	0,0
C ₂ H ₆	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₃ H ₈	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₄ H ₁₀	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₅ H ₁₂	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₆ +	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CH ₃ OH	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₂ H ₄	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	0,0
MMA	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
Tổng cộng	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Như thấy được từ các kết quả trong các Bảng 8 và 9, do trị số R của khí tại cửa ra của thiết bị reforming 101 có thể được chặn ở một trị số thấp hơn 2 trong khi trị số R của khí đi qua đường dẫn L107 được thiết lập bằng 2,0, lượng bổ sung của cacbon đioxit được dùng làm khí nguyên liệu cho metanol có thể được tăng lên, và nồng độ metan trong vòng tuần hoàn có thể được giảm xuống. Do đó, sẽ có thể sản xuất được 34 tấn/giờ MMA trong khi vẫn giữ nguyên sản lượng metanol sản phẩm là 125 tấn/giờ, nó giống như ở Ví dụ tham chiếu.

Lưu ý rằng trong các điều kiện này cho phản ứng reforming, hoạt độ cacbon (Ac) của khí đốt tổng hợp tại cửa ra của thiết bị reforming 101 là 0,53. Mặc dù trị số này là điều kiện mà có thể làm cho cacbon kết lắng, song việc sử dụng chất xúc tác reforming CO₂ chứa chất mang MgO và Ru và/hoặc Rh được chất trên nó với lượng nằm trong khoảng từ 200ppm khối lượng đến 2000ppm khối lượng cho phép có thể thực hiện được phản ứng reforming tốt mà không gây

ra sự kết lắng cacbon.

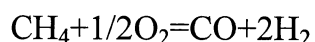
Ví dụ so sánh 5

Để so sánh với Ví dụ 3, thiết bị sản xuất metanol bao gồm thiết bị reforming có chất xúc tác reforming hơi nước được nhồi trong đó, đã được đề xuất sử dụng trong Ví dụ tham chiếu nêu trên, được sử dụng như vốn có, và việc thử nghiệm quy trình được tiến hành mô phỏng cho trường hợp khí tự nhiên đã được oxy hóa không hoàn toàn (POX) để tạo ra cacbon monoxit làm nguyên liệu cho MMA trong khi chiết ra một phần của metanol sản phẩm có thể được tạo ra bởi hệ thống thiết bị này.

Cụ thể là, trong quy trình này, như được thể hiện trong sơ đồ khối trong Fig.6, metanol sản phẩm được tạo ra từ khí tự nhiên theo cách tương tự như ở Ví dụ tham chiếu trong Fig.9. Theo cách thức song song, hơi nước được cấp qua đường dẫn L143 và oxy được cấp qua đường dẫn L144 được bổ sung vào khí tự nhiên đã được chiết ra qua đường dẫn L142, và tiếp đó khí tự nhiên được cấp vào bộ phận loại bỏ lưu huỳnh (không được thể hiện) để loại bỏ các thành phần lưu huỳnh.

Ngoài ra, khí đã loại bỏ lưu huỳnh được cấp vào bộ phận POX 112, và được tiến hành phản ứng oxy hóa không hoàn toàn trong đó được thể hiện bằng công thức hoá học ở dưới để tạo ra khí chứa cacbon monoxit. Ngoài ra, khí này được xử lý trong bộ phận loại bỏ CO₂ 113 và bộ phận tách cryo 114 theo cách tương tự như ở Ví dụ 3 để tách khí cacbon monoxit.

[Công thức 3]



Trong số các điều kiện cho việc thử nghiệm quy trình đã nêu trên, nhiệt độ tại cửa ra của ống xúc tác của thiết bị reforming 101 là 875°C, và áp suất tại cửa ra là 2,0MPaG. Ngoài ra, tỷ lệ hơi nước/cacbon của khí nguyên liệu được cấp vào bộ reforming 101 là 3,0. Kết quả của việc thử nghiệm quy trình trong thiết bị sản xuất metanol được thể hiện trong Bảng 10 dưới đây, và kết quả của việc thử nghiệm quy trình trong bước khác, chủ yếu là bước oxy hóa không hoàn toàn, được thể hiện trong Bảng 11 dưới đây.

Bảng 10

Đường dẫn	101	102	103	104	105	106	108	109	110	111	115
Tên chất lưu	NG cấp	CO ₂	Hơi nước	NG nhiên liệu	Khí xả	SG cho MeOH	đầu vào MeOH	MeOH sản phẩm	OVHD bộ tách	Khí làm sạch thiết bị phản ứng MeOH	H ₂ vào bộ phận khử lưu huỳnh
Lưu lượng thể tích ($\times 10^3 \text{Nm}^3/\text{giờ}$)	96	-	-	7,9	591	411	2503	-	1,6	109	5,3
Lưu lượng khối (tấn/giờ)	-	-	265	-	-	-	-	98	-	-	-
Thành phần (%mol)											
H ₂	0,0	-	0,0	0,0	0,0	72,7	80,2	0,0	20,9	81,6	72,7
O ₂	0,0	-	0,0	0,0	1,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
N ₂	0,1	-	0,0	0,1	68,3	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0
CO	0,0	-	0,0	0,0	0,0	14,7	3,7	0,0	2,2	1,5	14,7
CO ₂	0,0	-	0,0	0,0	5,1	8,0	2,7	0,0	30,5	1,6	8,0
H ₂ O	0,0	-	100,0	0,0	24,9	0,5	0,1	0,0	0,0	0,1	0,5
CH ₄	91,5	-	0,0	91,5	0,0	4,0	12,8	0,0	46,4	14,5	4,0
C ₂ H ₆	4,2	-	0,0	4,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₃ H ₈	2,5	-	0,0	2,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₄ H ₁₀	1,3	-	0,0	1,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₅ H ₁₂	0,4	-	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₆ ⁺	0,1	-	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CH ₃ OH	0,0	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	100,0	0,0	0,6	0,0
C ₂ H ₄	0,0	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
MMA	0,0	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Tổng cộng	100,0	-	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Bảng 11

Đường dẫn	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150
Tên chất lưu	MeOH cho hóa chất	C ₂ H ₄	NG vào POX	Hơi nước	O ₂	Cửa ra POX	CO ₂	H ₂	Khí giàu CH ₄	CO cho hóa chất	MMA
Lưu lượng thể tích ($\times 10^3 \text{Nm}^3/\text{giờ}$)	-	9,4	11	-	8,3	34	2,2	23	0,4	8,6	-
Lưu lượng khối (tấn/giờ)	27	-	-	4,9	-	-	-	-	-	-	34
Thành phần (%mol)											
H ₂	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	62,7	0,0	92,8	16,9	0,0	0,0
O ₂	0,0	0,0	0,0	0,0	99,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
N ₂	0,0	0,0	0,1	0,0	0,5	0,1	0,0	0,0	0,0	0,6	0,0
CO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	29,8	0,0	7,2	0,0	99,3	0,0
CO ₂	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	6,1	94,5	0,0	0,0	0,0	0,0
H ₂ O	0,0	0,0	0,0	100,0	0,0	0,2	5,5	0,0	0,0	0,0	0,0
CH ₄	0,0	0,0	91,5	0,0	0,0	1,1	0,0	0,0	83,1	0,1	0,0
C ₂ H ₆	0,0	0,0	4,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₃ H ₈	0,0	0,0	2,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₄ H ₁₀	0,0	0,0	1,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₅ H ₁₂	0,0	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₆ +	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CH ₃ OH	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₂ H ₄	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
MMA	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
Tổng cộng	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Như thấy được từ các kết quả trong các Bảng 10 và 11, do khí đốt tổng hợp làm nguyên liệu metanol được tạo ra bởi quá trình reforming hơi nước có phẩm cấp kém hơn quá trình reforming CO₂ về hiệu suất năng lượng, nên sản lượng metanol sản phẩm là 98 tấn/giờ, nó thấp hơn khoảng 20% so với ở Ví dụ 3.

Ví dụ 4

Như được thể hiện trong Fig.7, việc thử nghiệm quy trình được tiến hành mô phỏng cho trường hợp khi axit axetic được tạo ra bằng cách sử dụng các nguyên liệu metanol và cacbon monoxit được tạo ra bởi thiết bị đã được biến đổi theo cách tương tự như ở Ví dụ 3. Trong thử nghiệm quy trình này, trong số các điều kiện, nhiệt độ tại cửa ra và áp suất tại cửa ra của ống xúc tác của thiết bị reforming 101 lần lượt là 875°C và 1,85MPaG. Ngoài ra, tỷ lệ hơi nước/cacbon của khí nguyên liệu được cấp vào bị reforming 101 là 1,20, và tỷ lệ CO₂/cacbon

của nó là 0,39. Ngoài ra, trị số R ở đường dẫn L107 sau khi kết hợp khí đốt tổng hợp và hydro được thiết lập bằng 2,0. Kết quả của việc thử nghiệm quy trình trên thiết bị sản xuất metanol được thể hiện trong Bảng 12 dưới đây, và kết quả của việc thử nghiệm quy trình trong các bước khác, chủ yếu là bước tách cacbon monoxit, được thể hiện trong Bảng 13 dưới đây.

Bảng 12

Đường dẫn	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113
Tên chất lưu	NG cấp	CO ₂	Hơi nước	NG nhiên liệu	Khí xả	SG cho MeO H	H ₂ +SG tái tuần hoàn	đầu vào MeOH	MeOH sản phẩm	OVHD bộ tách	Khí làm sạch cho thiết bị phản ứng MeOH	PSA H ₂	Khí xả PSA
Lưu lượng thể tích (× 10 ³ Nm ³ /giờ)	117	46	-	6,2	647	357	429	2217	-	5,7	7,5	33	49
Lưu lượng khối (tấn/giờ)	-	-	130	-	-	-	-	-	125	-	-	-	-
Thành phần (%mol)													
H ₂	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	56,2	62,9	50,1	0,0	5,2	47,0	100,0	11,7
O ₂	0,0	0,0	0,0	0,0	1,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
N ₂	0,1	0,0	0,0	0,1	69,8	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1
CO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	25,6	21,9	9,4	0,0	3,5	6,4	0,0	10,7
CO ₂	0,0	100,0	0,0	0,0	10,4	7,7	6,4	7,9	0,0	48,3	8,3	0,0	13,8
H ₂ O	0,0	0,0	100,0	0,0	18,1	0,5	0,4	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1
CH ₄	91,5	0,0	0,0	91,5	0,0	10,0	8,3	31,7	0,0	43,0	37,3	0,0	62,0
C ₂ H ₆	4,2	0,0	0,0	4,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₃ H ₈	2,5	0,0	0,0	2,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₄ H ₁₀	1,3	0,0	0,0	1,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₅ H ₁₂	0,4	0,0	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₆ ⁺	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CH ₃ OH	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	100,0	0,0	0,9	0,0	1,5
C ₂ H ₄	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CH ₃ COOH	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Tổng cộng	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Bảng 13

Đường dẫn	120	121	122	123	124	125	126	129
Tên chất lưu	MeOH cho hóa chất	SG cho CO	CO ₂ tái tuần hoàn	H ₂ vào thiết bị phản ứng MeOH	H ₂ vào Desul.	Khí giàu CH ₄	CO cho hóa chất	CH ₃ COOH
Lưu lượng thể tích ($\times 10^3 \text{ Nm}^3/\text{giờ}$)	-	75	6,0	40	5,1	7,6	16	-
Lưu lượng khối (tấn/giờ)	22	-	-	-	-	-	-	40
Thành phần (%mol)								
H ₂	0,0	56,2	0,0	93,1	93,1	1,9	0,0	0,0
O ₂	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
N ₂	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0
CO	0,0	25,6	0,0	6,9	6,9	0,0	99,8	0,0
CO ₂	0,0	7,7	99,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
H ₂ O	0,0	0,5	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CH ₄	0,0	10,0	0,0	0,0	0,0	98,1	0,1	0,0
C ₂ H ₆	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₃ H ₈	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₄ H ₁₀	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₅ H ₁₂	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₆ ⁺	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CH ₃ OH	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₂ H ₄	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CH ₃ COOH	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
Tổng cộng	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Như có thể thấy được từ việc so sánh các kết quả của các Bảng 12 và 13, sẽ có thể sản xuất được 40 tấn/giờ axit axetic đồng thời vẫn duy trì sản lượng metanol sản phẩm là 125 tấn/giờ, nó là giống như ở Ví dụ tham chiếu và Ví dụ 3.

Lưu ý rằng trong các điều kiện này cho phản ứng reforming, hoạt độ cacbon (Ac) của khí đốt tổng hợp tại cửa ra của thiết bị reforming 101 là 0,54. Mặc dù các trị số này là điều kiện mà trong đó có thể xảy ra sự kết lắng cacbon, song việc sử dụng chất xúc tác reforming CO₂ chứa chất mang MgO và Ru và/hoặc Rh được chất trên nó với lượng nằm trong khoảng từ 200ppm khối lượng đến 2000ppm khối lượng cho phép có thể thực hiện được phản ứng reforming tốt mà không gây ra sự kết lắng cacbon.

Ví dụ so sánh 6

Để so sánh với Ví dụ 4, thiết bị sản xuất metanol bao gồm thiết bị reforming có chất xúc tác reforming hơi nước được nhồi trong đó, đã được đề xuất sử dụng trong Ví dụ tham chiếu nêu trên, được sử dụng như vốn có, và việc thử

nghiệm quy trình được tiến hành mô phỏng cho trường hợp khí tự nhiên đã được oxy hóa không hoàn toàn (POX) để tạo ra cacbon monoxit làm nguyên liệu axit axetic trong khi chiết ra một phần của metanol sản phẩm có thể được tạo ra bởi hệ thống thiết bị này. Như được thể hiện trong sơ đồ khối trong Fig.8, quy trình được mô phỏng ở đây là tương đương với quy trình trong Fig.6 đã được đề xuất sử dụng trong Ví dụ so sánh 5 chỉ khác về bộ phận sản xuất axit axetic 110.

Trong số các điều kiện cho việc thử nghiệm quy trình đã nêu trên, nhiệt độ tại cửa ra và áp suất tại cửa ra của ống xúc tác của thiết bị reforming 101 lần lượt là 875°C và 2,0MPaG. Ngoài ra, tỷ lệ hơi nước/cacbon của khí nguyên liệu được cấp vào bộ reforming 101 là 3,0. Kết quả của việc thử nghiệm quy trình trên thiết bị sản xuất metanol được thể hiện trong Bảng 14 dưới đây, và kết quả của việc thử nghiệm quy trình trên các thiết bị khác, chủ yếu là bước oxy hóa không hoàn toàn, được thể hiện trong Bảng 15 dưới đây.

Bảng 14

Đường dẫn	101	102	103	104	105	106	108	109	110	111	115
Tên chất lưu	NG cấp	CO ₂	Hơi nước	NG nhiên liệu	Khí xả	SG cho MeOH	đầu vào MeOH	MeOH sản phẩm	OVHD bộ tách	Khí làm sạch cho thiết bị phản ứng MeOH	H ₂ vào Desul
Lưu lượng thể tích (× 10 ³ Nm ³ /giờ)	96	-	-	7,9	591	411	2503	-	1,6	109	5,3
Lưu lượng khối (tấn/giờ)	-	-	265	-	-	-	-	103	-	-	-
Thành phần (%mol)											
H ₂	0,0	-	0,0	0,0	0,0	72,7	80,2	0,0	20,9	81,6	72,7
O ₂	0,0	-	0,0	0,0	1,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
N ₂	0,1	-	0,0	0,1	68,3	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0
CO	0,0	-	0,0	0,0	0,0	14,7	3,7	0,0	2,2	1,5	14,7
CO ₂	0,0	-	0,0	0,0	5,1	8,0	2,7	0,0	30,5	1,6	8,0
H ₂ O	0,0	-	100,0	0,0	24,9	0,5	0,1	0,0	0,0	0,1	0,5
CH ₄	91,5	-	0,0	91,5	0,0	4,0	12,8	0,0	46,4	14,5	4,0
C ₂ H ₆	4,2	-	0,0	4,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₃ H ₈	2,5	-	0,0	2,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₄ H ₁₀	1,3	-	0,0	1,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₅ H ₁₂	0,4	-	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₆ ⁺	0,1	-	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CH ₃ OH	0,0	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	100,0	0,0	0,6	0,0
C ₂ H ₄	0,0	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CH ₃ COOH	0,0	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Tổng cộng	100,0	-	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Bảng 15

Đường dẫn	140	142	143	144	145	146	147	148	149	151
Tên chất lưu	MeOH cho hóa chất	NG vào POX	Hơi nước	O ₂	Cửa ra POX	CO ₂	H ₂	Khí giàu CH ₄	CO cho hóa chất	CH ₃ COOH
Lưu lượng thể tích (× 10 ³ Nm ³ /giờ)	-	21	-	16	64	4,1	43	0,8	16	-
Lưu lượng khối (tấn/giờ)	22	-	9,2	-	-	-	-	-	-	40
Thành phần (%mol)										
H ₂	0,0	0,0	0,0	0,0	62,7	0,0	92,8	16,9	0,0	0,0
O ₂	0,0	0,0	0,0	99,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
N ₂	0,0	0,1	0,0	0,5	0,1	0,0	0,0	0,0	0,6	0,0
CO	0,0	0,0	0,0	0,0	29,8	0,0	7,2	0,0	99,3	0,0
CO ₂	0,0	0,0	0,0	0,0	6,1	94,5	0,0	0,0	0,0	0,0
H ₂ O	0,0	0,0	100,0	0,0	0,2	5,5	0,0	0,0	0,0	0,0
CH ₄	0,0	91,5	0,0	0,0	1,1	0,0	0,0	83,1	0,1	0,0
C ₂ H ₆	0,0	4,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₃ H ₈	0,0	2,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₄ H ₁₀	0,0	1,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₅ H ₁₂	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₆ ⁺	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CH ₃ OH	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₂ H ₄	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CH ₃ COOH	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
Tổng cộng	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Như có thể thấy được từ các kết quả của các Bảng 14 to 15, do khí đốt tổng hợp làm nguyên liệu metanol được tạo ra bởi quá trình reforming hơi nước có phẩm cấp thấp kém hơn so với quá trình reforming CO₂ về mặt hiệu suất năng lượng, nên sản lượng metanol sản phẩm là 103 tấn/giờ, nó thấp hơn khoảng 20% so với ở Ví dụ 4.

Các số chỉ dẫn

- 1, 101: Thiết bị reforming
- 2, 102: Lò gia nhiệt
- 3, 105: Thiết bị phản ứng metanol
- 4, 106: Bộ phận tuần hoàn
- 5, 107: Bộ tách metanol
- 6, 108: Bộ phận tách hydro

- 103, 113: Bộ phận loại bỏ CO₂
- 104, 114: Bộ phận tách cryo
- 109: Bộ phận sản xuất MMA
- 110: Bộ phận sản xuất axit axetic
- 112: Bộ phận POX

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất metanol bao gồm các bước: reforming khí hydrocacbon thấp chứa hơi nước và cacbon đioxit được bổ sung vào nó với sự có mặt của chất xúc tác để tạo ra khí đốt tổng hợp gồm chủ yếu là hydro và cacbon monoxit trong đó khí nguyên liệu trong bước reforming có tỷ lệ hơi nước/cacbon nằm trong khoảng từ 0,7 đến 1,7; tổng hợp metanol bởi phản ứng của khí đốt tổng hợp đã tạo ra trong bước reforming với sự có mặt của chất xúc tác; tái tuần hoàn bằng cách tách metanol đã tổng hợp trong bước tổng hợp metanol từ khí tồn dư chứa khí chưa phản ứng và kết hợp khí tồn dư này làm khí tuần hoàn cùng với khí đốt tổng hợp; và tách hydro bằng cách tách khí hydro ra khỏi ít nhất là một phần của khí tuần hoàn và kết hợp khí hydro này với khí đốt tổng hợp.
2. Phương pháp sản xuất metanol theo điểm 1, trong đó bộ phận hấp phụ chênh lệch áp suất (PSA) được sử dụng để tách khí hydro.
3. Phương pháp sản xuất metanol theo điểm 1 hoặc 2, trong đó khí đốt tổng hợp đã tạo ra trong bước reforming có hoạt độ cacbon nằm trong khoảng từ 0,36 đến 1,0.
4. Phương pháp sản xuất metanol theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 3, trong đó chất xúc tác được sử dụng trong bước reforming có MgO được nung ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 1000°C đến 1500°C và Ru và/hoặc Rh được chất trên nó với lượng nằm trong khoảng từ 200ppm khối lượng đến 2000ppm khối lượng.
5. Phương pháp sản xuất metanol theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 4, trong đó chất xúc tác được sử dụng trong bước reforming có một chất mang có diện tích bề mặt riêng bằng 0,1m²/g hoặc thấp hơn.
6. Phương pháp sản xuất metanol theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 5,

trong đó các điều kiện phản ứng trong bước reforming gồm nhiệt độ phản ứng tại cửa ra nằm trong khoảng từ 850°C đến 950°C, áp suất phản ứng nằm trong khoảng từ 1,0MPaG đến 3,0MPaG, tốc độ dòng khí trong không gian theo giờ (GHSV) của nó nằm trong khoảng từ 2000hr⁻¹ đến 10000hr⁻¹, và tỷ lệ CO₂/cacbon của khí nguyên liệu của nó nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,6.

7. Phương pháp sản xuất metanol theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 6, trong đó khí sau khi kết hợp khí hydro với khí đốt tổng hợp có trị số R nằm trong khoảng từ 1,8 đến 2,2, và khí tồn dư sau khi tách khí hydro trong bước tách hydro được sử dụng làm nguồn cấp nhiệt cho thiết bị reforming.

8. Phương pháp sản xuất nguyên liệu axit axetic hoặc nguyên liệu methyl metacrylat (MMA), bao gồm phương pháp sản xuất metanol theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 7, còn bao gồm bước tách cacbon monoxit bằng cách chiết ra một phần của khí đốt tổng hợp đã tạo ra trong bước reforming và tách cacbon monoxit từ một phần của khí đốt tổng hợp, và khí đốt tổng hợp tồn dư sau khi chiết ra một phần của khí đốt tổng hợp được cấp cho quá trình tổng hợp metanol.

9. Phương pháp sản xuất nguyên liệu axit axetic hoặc nguyên liệu MMA theo điểm 8, trong đó bước tách cacbon monoxit bao gồm các bước: loại bỏ khí CO₂ ra khỏi một phần của khí đốt tổng hợp; và tách cryo cho cacbon monoxit từ khí đã loại bỏ CO₂ bởi quy trình tách cryo.

10. Phương pháp sản xuất nguyên liệu axit axetic hoặc nguyên liệu MMA theo điểm 9, trong đó khí CO₂ được loại bỏ trong bước loại bỏ CO₂ được cấp vào phía trước của bước reforming để tái tuần hoàn.

11. Hệ thống thiết bị sản xuất metanol bao gồm: thiết bị reforming để reforming khí hydrocacbon thấp chứa hơi nước và cacbon đioxit được bổ sung vào nó với sự có mặt của chất xúc tác để tạo ra khí đốt tổng hợp gồm chủ yếu là hydro và

cacbon monoxit; bộ phận không chế lưu lượng để không chế lưu lượng của khí nguyên liệu được đưa vào thiết bị reforming; thiết bị phản ứng metanol để tổng hợp metanol bởi phản ứng của khí đốt tổng hợp đã tạo ra trong thiết bị reforming với sự có mặt của chất xúc tác; bộ phận tuần hoàn để tách metanol được tổng hợp trong thiết bị phản ứng metanol từ khí tồn dư chứa khí chưa phản ứng và kết hợp khí tồn dư này làm khí tuần hoàn cùng với khí đốt tổng hợp; và bộ phận tách hydro để tách khí hydro từ ít nhất là một phần của khí tuần hoàn và kết hợp khí hydro này với khí đốt tổng hợp, trong đó bộ phận không chế lưu lượng không chế lưu lượng của khí nguyên liệu để sao cho khí nguyên liệu được đưa vào thiết bị reforming có tỷ lệ mol hơi nước/cacbon nằm trong khoảng từ 0,7 đến 1,7.

12. Hệ thống thiết bị sản xuất nguyên liệu axit axetic hoặc nguyên liệu MMA, bao gồm hệ thống thiết bị sản xuất metanol theo điểm 11, còn bao gồm bộ phận tách cacbon monoxit để chiết ra một phần của khí đốt tổng hợp đã tạo ra trong thiết bị reforming và tách cacbon monoxit từ một phần của khí đốt tổng hợp, và cấp khí đốt tổng hợp tồn dư sau khi chiết ra một phần của khí đốt tổng hợp vào thiết bị phản ứng metanol.

13. Phương pháp biến đổi hệ thống thiết bị sản xuất metanol bao gồm thiết bị reforming được nhồi chất xúc tác reforming hơi nước, để sản xuất nguyên liệu axit axetic hoặc nguyên liệu MMA ngoài metanol, phương pháp này bao gồm việc thay thế chất xúc tác reforming trong thiết bị reforming bằng chất xúc tác reforming CO_2 để reforming khí hydrocacbon thấp bằng cacbon đioxit và hơi nước; và bố trí bộ phận không chế lưu lượng để không chế lưu lượng của khí được đưa vào thiết bị reforming sao cho thành phần của khí này có tỷ lệ mol hơi nước/cacbon nằm trong khoảng từ 0,7 đến 1,7, và bộ phận để tách cacbon monoxit từ một phần của khí đốt tổng hợp được tạo ra bởi quá trình reforming.

Fig.1

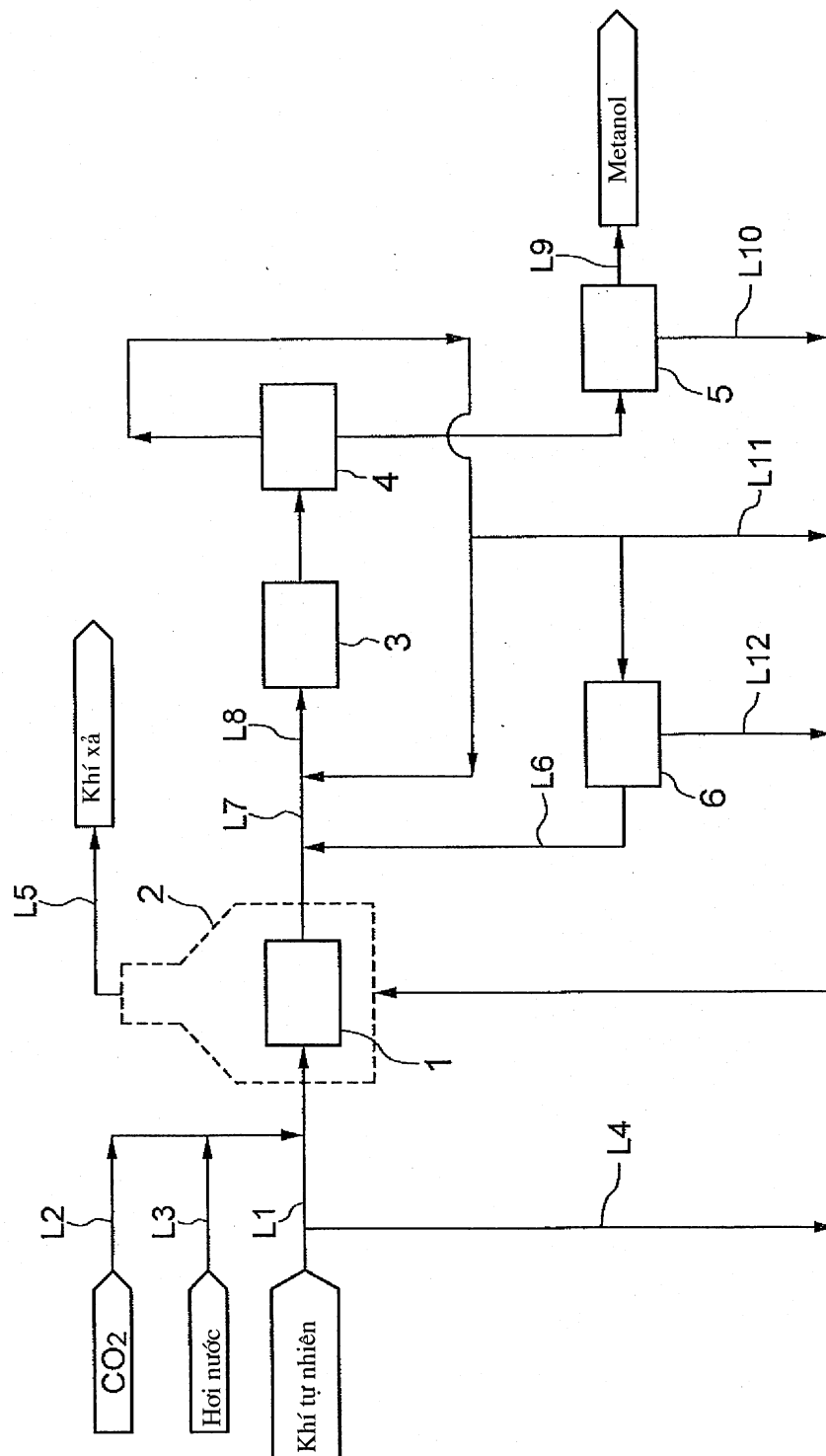


Fig.2

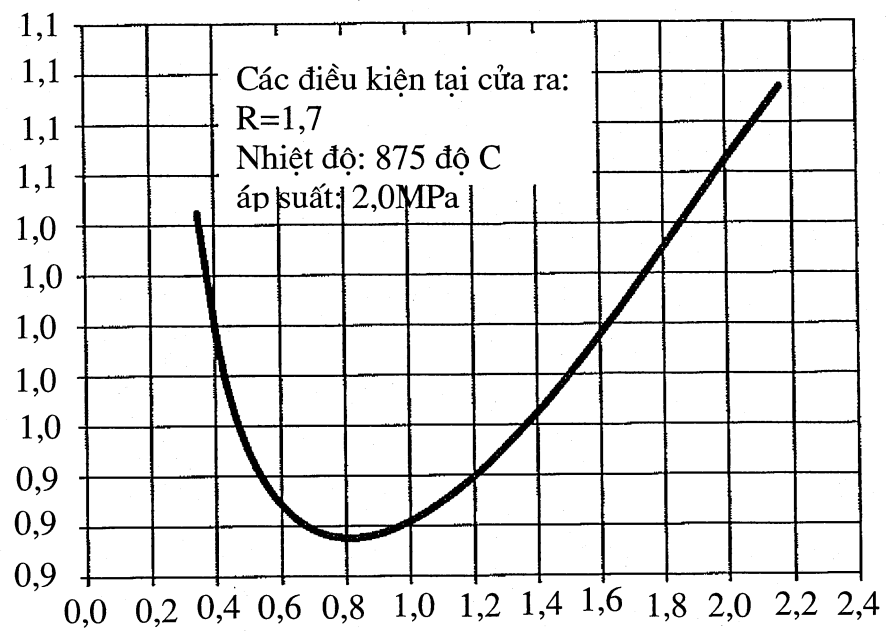


Fig.3

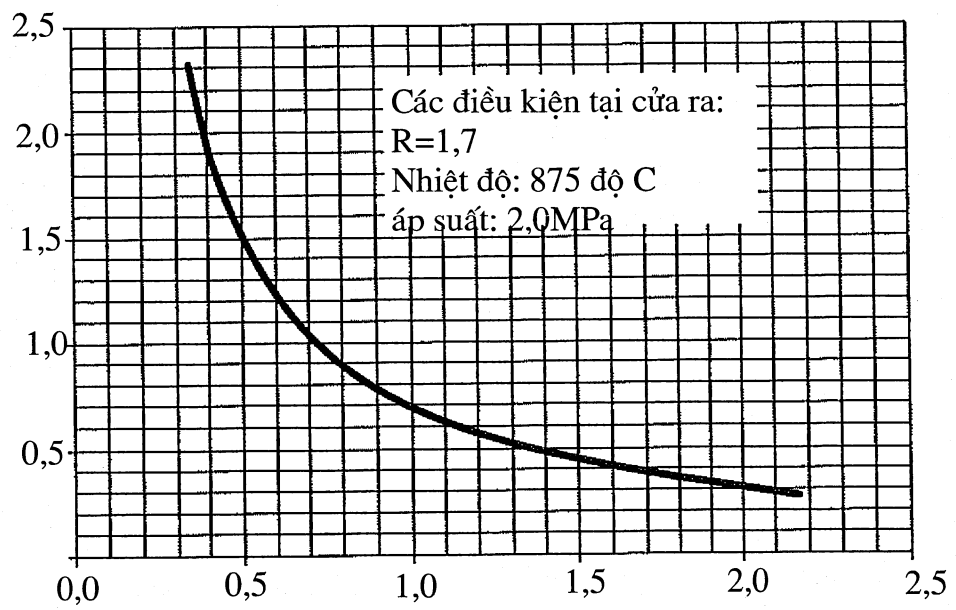


Fig.4

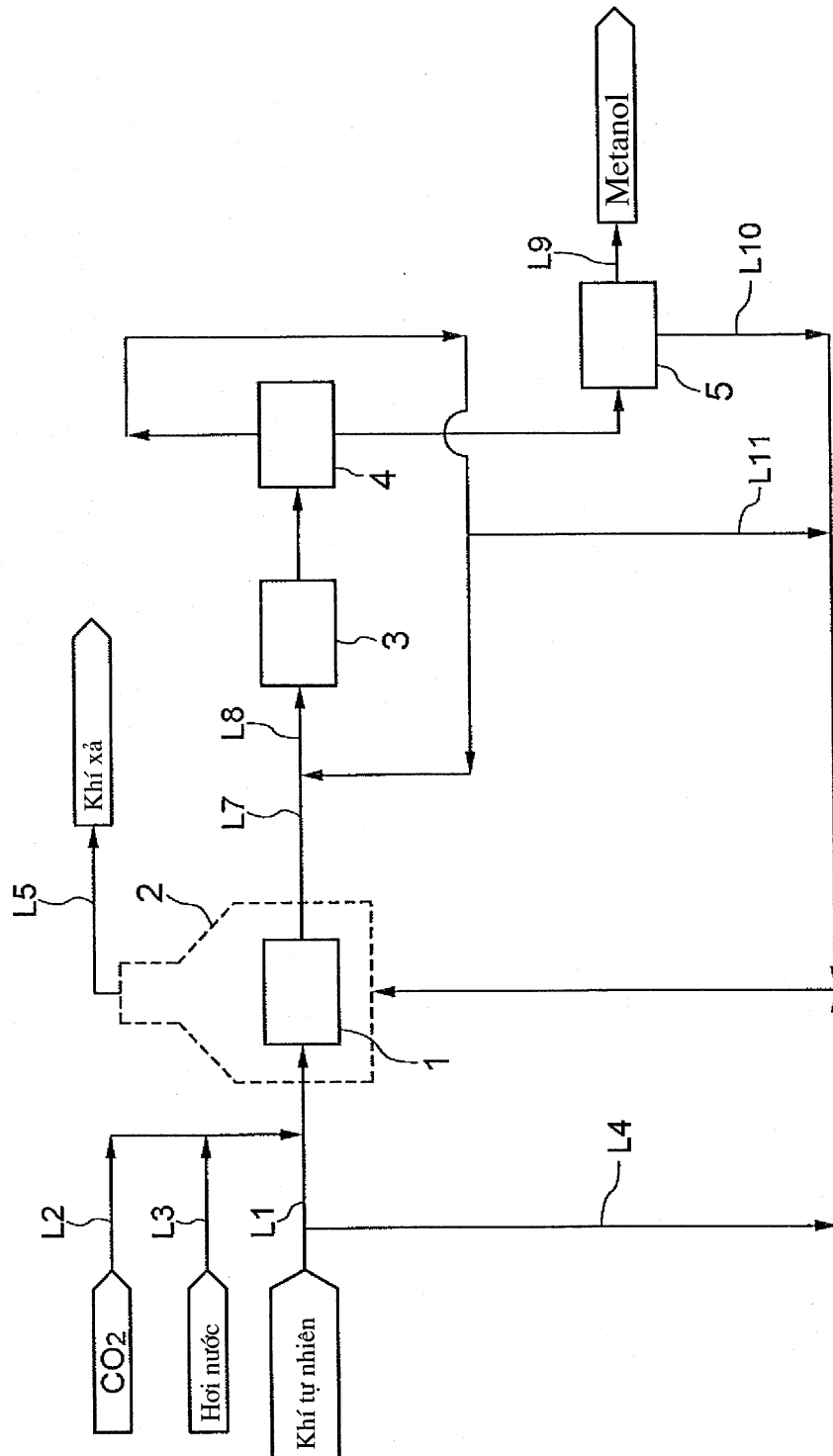


Fig.5

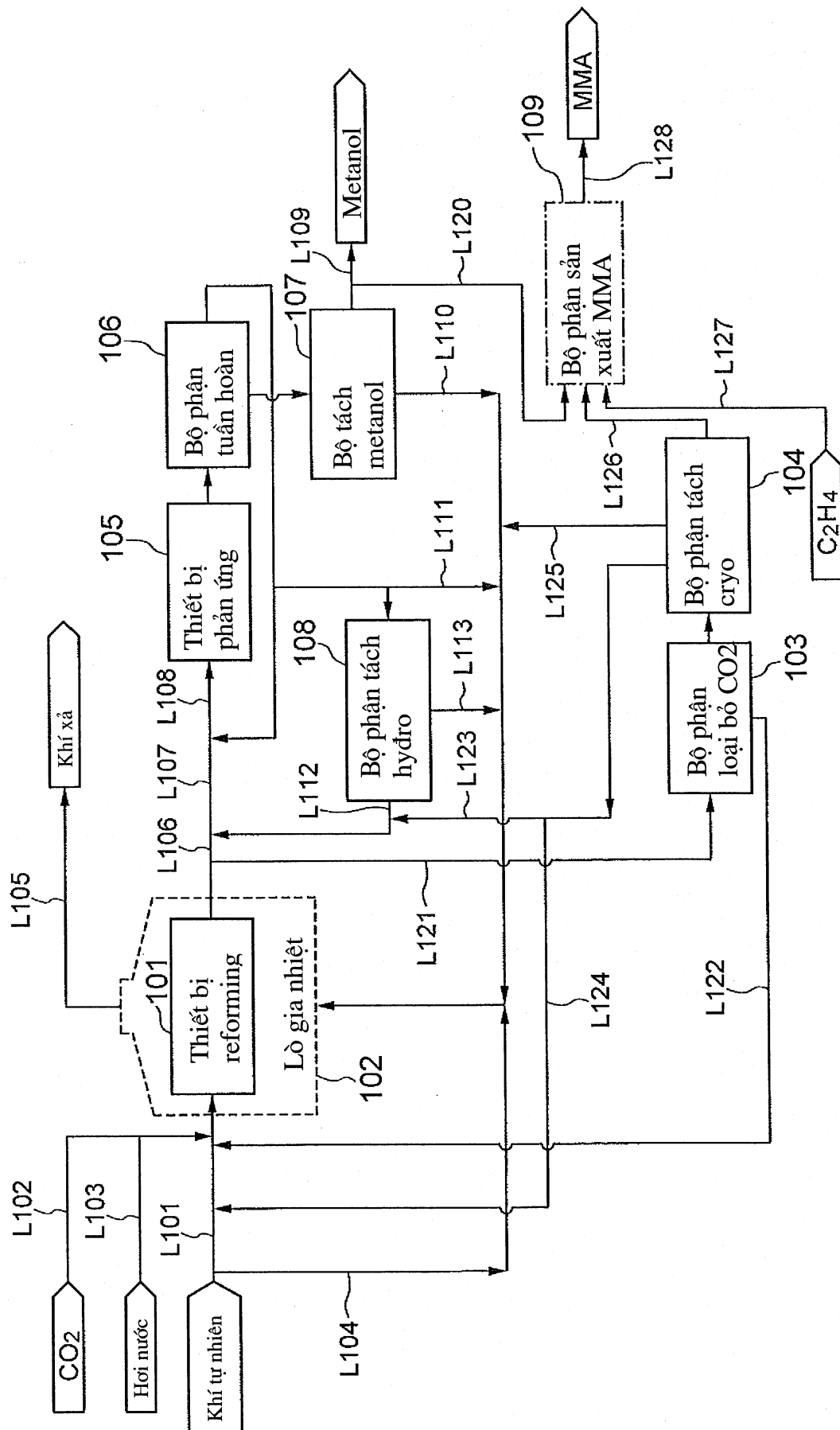


Fig.6

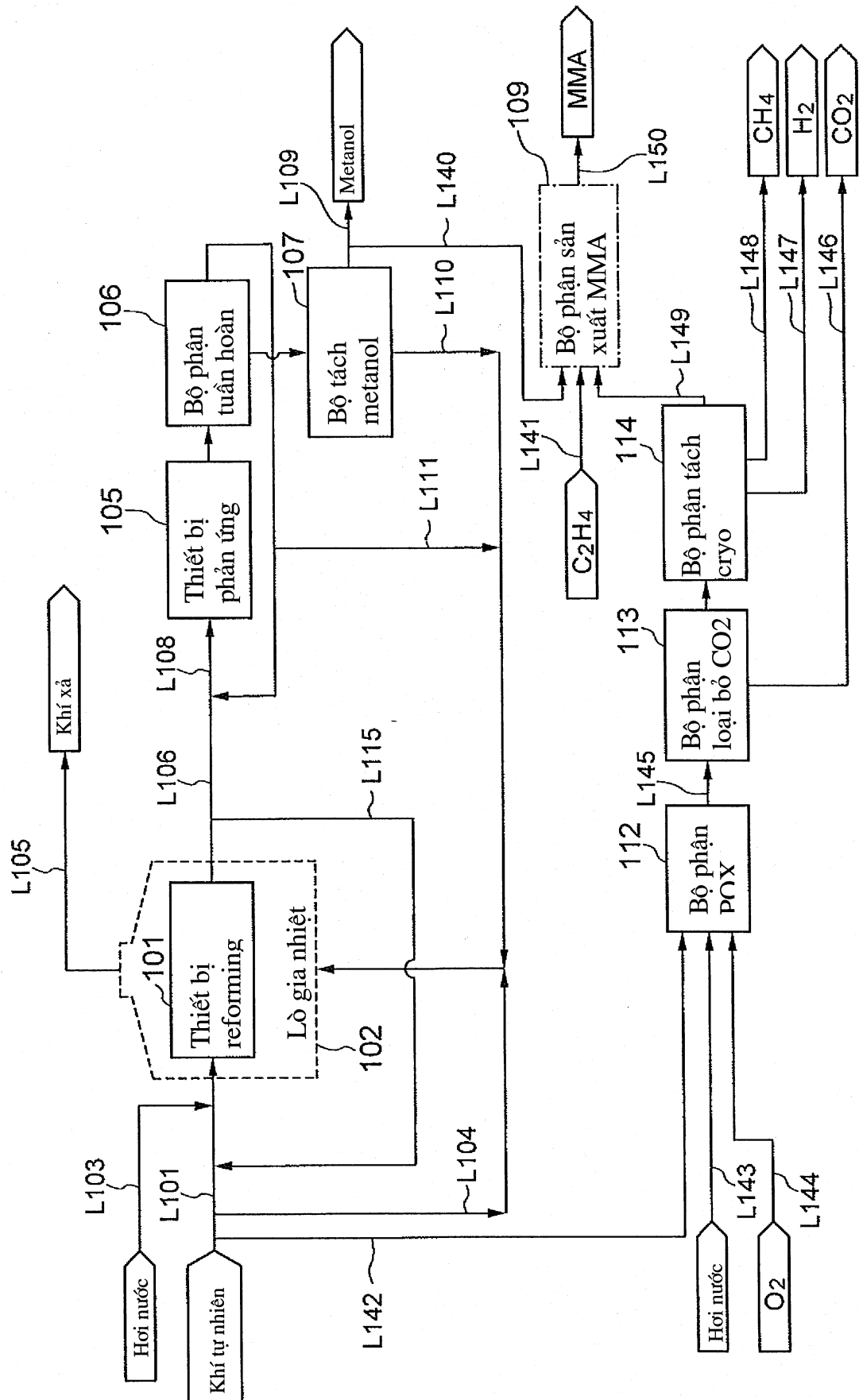


Fig.7

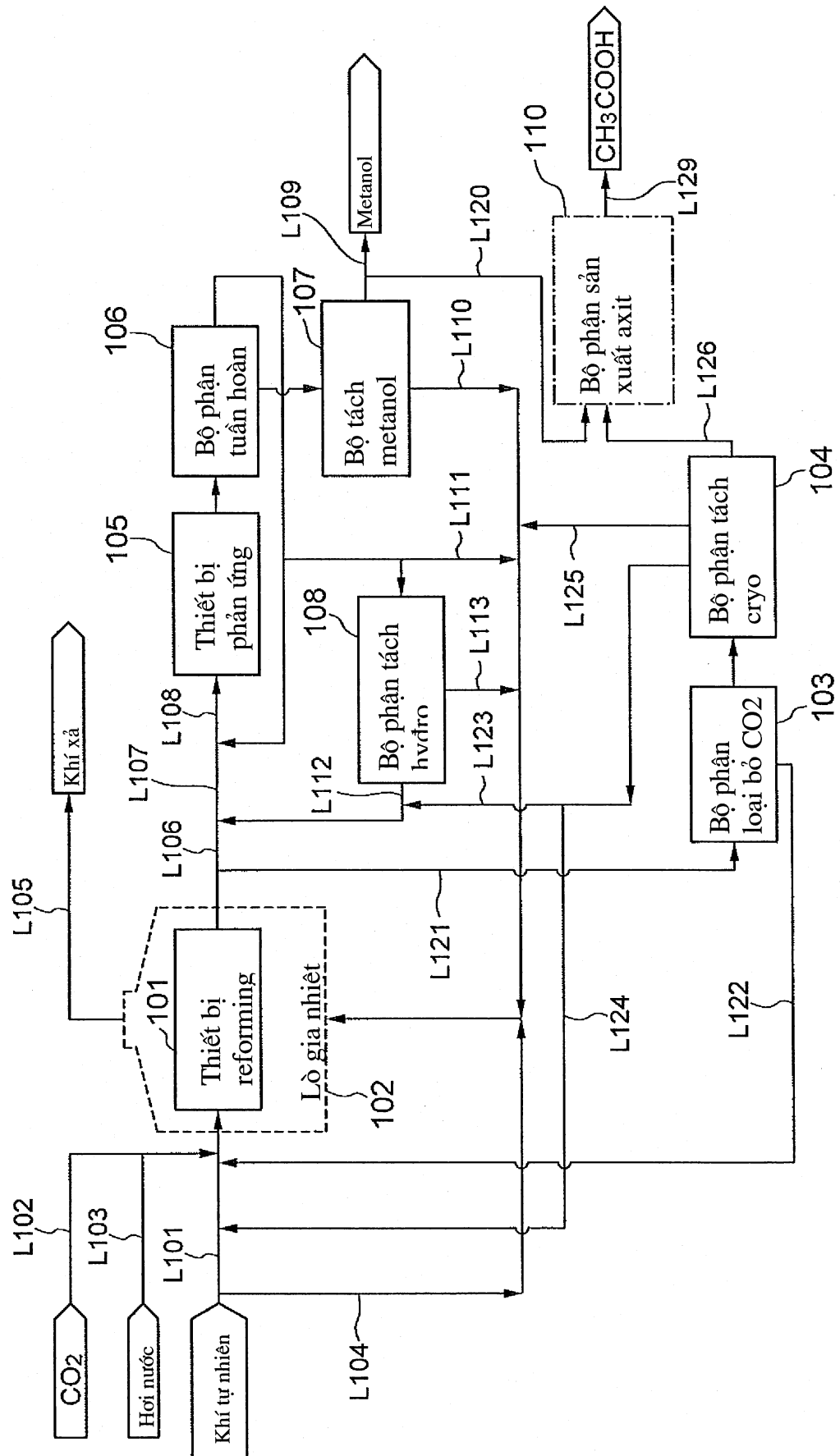


Fig.9

