



(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)



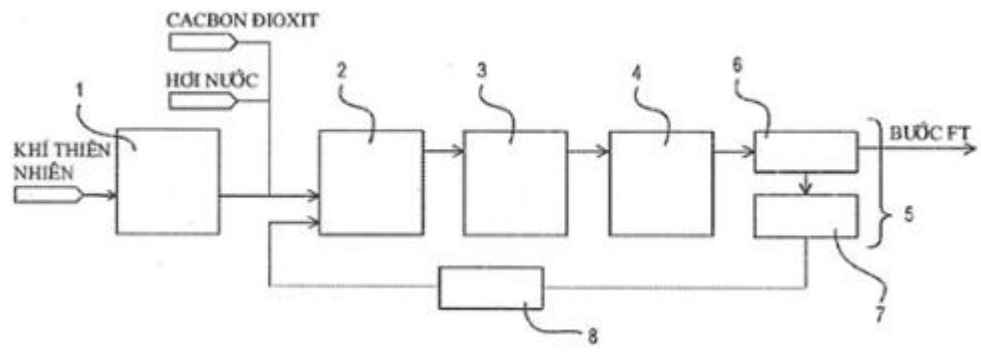
1-0035155

(51)⁷ C01B 31/20; C10G 2/00; C01B 3/38; (13) B
C01B 3/52

-
- (21) 1-2013-03425 (22) 22/03/2012
(86) PCT/JP2012/001966 22/03/2012 (87) WO2012/132337 04/10/2012
(30) 2011-078808 31/03/2011 JP
(45) 25/04/2023 421 (43) 25/03/2014 312A
(73) 1. Japan Oil, Gas and Metals National Corporation (JP)
2-10-1 Toranomom, Minato-ku, Tokyo 1050001, Japan
2. INPEX CORPORATION (JP)
Akasaka Biz Tower, 5-3-1, Akasaka, Minato-ku, Tokyo 1076332, Japan
3. JX Nippon Oil & Energy Corporation (JP)
6-3, Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 1008162, Japan
4. Japan Petroleum Exploration Co., Ltd. (JP)
1-7-12, Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo 1000005, Japan
5. COSMO OIL CO., LTD. (JP)
1-1, Shibaura 1-chome, Minato-ku, Tokyo 1058528, Japan
6. Nippon Steel Engineering Co., Ltd. (JP)
Osaki Center Building, 1-5-1 Osaki, Shinagawa-ku, Tokyo 1418604, Japan
7. CHIYODA CORPORATION (JP)
4-6-2, Minatomirai, Nishi-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 2208765, Japan
(72) WAKAMATSU Shuhei (JP); YAGI Fuyuki (JP); MIKURIYA Tomoyuki (JP);
KAWAZUISHI Kenichi (JP).
(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)
-

(54) PHƯƠNG PHÁP NGĂN NGỪA NHIỄM TẠP KIM LOẠI CỦA THIẾT BỊ SẢN
XUẤT KHÍ TỔNG HỢP TRONG QUY TRÌNH HÓA LỎNG KHÍ

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp ngăn ngừa nhiễm tạp kim loại của thiết bị sản xuất khí tổng hợp trong quy trình hóa lỏng khí (GTL) bao gồm bước sản xuất khí tổng hợp bằng cách cho khí thiên nhiên và khí chứa hơi nước và/hoặc cacbon đioxit phản ứng với nhau để trùng chỉnh trong thiết bị sản xuất khí tổng hợp, trong đó, ở thời điểm tách và thu gom cacbon đioxit chứa trong khí tổng hợp thu được ở bước sản xuất khí tổng hợp và tái tuần hoàn cacbon đioxit đã được tách và thu gom làm khí nguyên liệu cho phản ứng trùng chỉnh ở bước sản xuất khí tổng hợp, nồng độ niken trong cacbon đioxit tái tuần hoàn không cao hơn 0,05 ppmv.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp ngăn ngừa nhiễm tạp kim loại của thiết bị sản xuất khí tổng hợp. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến phương pháp ngăn ngừa sự nhiễm niken của thiết bị sản xuất khí tổng hợp ở bước sản xuất khí tổng hợp của quy trình hóa lỏng khí (GTL).

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Sự cạn kiệt của các nguồn dầu mỏ đã và đang là mối lo ngại bấy lâu nay. Do vậy, đã có nhiều nỗ lực triển khai nghiên cứu công nghệ sản xuất các loại dầu hydrocacbon khác nhau như naphta, kerosen và dầu gazoin bằng cách khai thác khí thiên nhiên, than và các nguồn cacbon khác như sinh khối để giảm mức độ phụ thuộc vào các nguồn dầu mỏ. Trong số các công nghệ đó, công nghệ với quy trình GTL là có tính khả thi trong thực tế. Các nhà máy GTL với quy mô khả thi về mặt thương mại đã được xây dựng và đã bắt đầu vận hành ở các vùng lãnh thổ có nhiều khí thiên nhiên. Hiện đang có khuynh hướng xây dựng nhiều nhà máy tương tự.

Quy trình GTL là để sản xuất các sản phẩm dầu mỏ khác nhau như naphta, kerosen và dầu gazoin bằng cách trùng chỉnh khí thiên nhiên chứa thành phần chính là metan (CH_4) thành khí tổng hợp chứa các thành phần chính là hydro (H_2) và cacbon monoxit (CO), tạo ra sản phẩm được gọi là dầu Fischer-Tropsch (dầu FT), đó là hỗn hợp của các loại dầu hydrocacbon khác

nhau chứa hydrocacbon nặng thông qua việc tổng hợp Fischer-Tropsch (tổng hợp FT) bằng cách sử dụng khí tổng hợp làm nguyên liệu thô, và nâng cấp và tinh chế dầu FT thu được. Đại thể, quy trình GTL là quy trình ba bước bao gồm bước sản xuất khí tổng hợp (bước trùng chỉnh), bước tạo dầu Fischer-Tropsch (bước FT) và bước nâng cấp (bước UG).

Khi tạo ra khí tổng hợp, trước hết các hợp chất chứa lưu huỳnh trong khí thiên nhiên được dùng làm nguyên liệu thô được loại lưu huỳnh trong thiết bị loại lưu huỳnh. Sau đó, hơi nước và/hoặc cacbon đioxit được bổ sung vào khí thiên nhiên đã được loại lưu huỳnh, khí thiên nhiên đã được loại lưu huỳnh này sau đó được đưa vào thiết bị sản xuất khí tổng hợp (dưới đây còn được gọi là “thiết bị trùng chỉnh”) và được gia nhiệt. Kết quả là, phản ứng trùng chỉnh diễn ra trong thiết bị trùng chỉnh dưới sự tác động của chất xúc tác trùng chỉnh được nhồi trong thiết bị trùng chỉnh. Khí tổng hợp được tạo ra bằng cách này. Trong khi phương pháp trùng chỉnh bằng cách sử dụng hơi nước được dùng nhiều cho phản ứng trùng chỉnh, thì phương pháp trùng chỉnh bằng cách sử dụng cacbon đioxit mới được đưa vào sử dụng thực tế trong những năm gần đây. Việc sử dụng phương pháp trùng chỉnh cacbon đioxit có ưu điểm ở chỗ bước sản xuất khí tổng hợp có thể được tiến hành một cách có hiệu quả với chi phí thấp vì cacbon đioxit có trong khí thiên nhiên không cần phải tách ra và loại bỏ trước khi tiến hành phản ứng trùng chỉnh. Ngoài ra, lượng lớn hơn cacbon đioxit có thể được sử dụng làm nguyên liệu vì cacbon đioxit không phản ứng và cacbon đioxit sinh ra có mặt trong khí tổng hợp tạo ra có thể được tách ra, thu gom và được tái tuần hoàn tới bước sản xuất khí tổng hợp để tái sử

dụng cho hệ thống trùng chỉnh cacbon đioxit.

Ở bước sản xuất khí tổng hợp, cacbon đioxit có trong khí tổng hợp được tạo ra bằng cách trùng chỉnh khí thiên nhiên được tách ra và được thu gom bằng phương pháp hấp thụ hóa học trong thiết bị tách/thu gom cacbon đioxit, và cacbon đioxit đã được thu gom được tái tuần hoàn tới thiết bị sản xuất khí tổng hợp làm khí nguyên liệu để trùng chỉnh khí thiên nhiên. Trong quy trình tách và thu gom cacbon đioxit bằng phương pháp hấp thụ hóa học, dung dịch hấp thụ được lưu giữ trong thiết bị tách/thu gom cacbon đioxit hấp thụ cacbon đioxit. Thông thường, vật liệu thép không gỉ chứa niken được dùng làm vật liệu nhồi cho tháp hấp thụ và tháp tái sinh của thiết bị tách/thu gom cacbon đioxit. Thông thường, dung dịch nước chứa các amin bậc một được sử dụng làm dung dịch hấp thụ. Tuy nhiên, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng dung dịch nước chứa các amin bậc một hấp thụ cacbon đioxit lại gây ăn mòn vật liệu nhồi của thiết bị tách/thu gom cacbon đioxit, tức là vật liệu thép không gỉ chứa niken. Khí tổng hợp được tạo ra chứa cacbon monoxit, hợp chất này phản ứng với thành phần niken hoà tan trong dung dịch nước do ăn mòn, và vật liệu nhồi trong thiết bị tách/thu gom cacbon đioxit để tạo thành niken carbonyl.

Sau đó, niken carbonyl được tạo ra trong thiết bị tách/thu gom cacbon đioxit bằng cách này được cấp vào thiết bị trùng chỉnh cùng với cacbon đioxit tái tuần hoàn làm khí nguyên liệu để trùng chỉnh khí thiên nhiên. Tiếp đó, niken carbonyl được cấp vào thiết bị trùng chỉnh này sẽ bám vào chất xúc tác trùng chỉnh được nhồi trong thiết bị trùng chỉnh và tiếp đó cacbon sinh ra từ

phản ứng phụ của phản ứng trùng chính này sẽ kết lắng và tích tụ ở đó. Sau đó, hoạt tính xúc tác của chất xúc tác trùng chính sẽ bị thoái biến. Ngoài ra, niken carbonyl được cấp có thể bị phân hủy để tạo thành niken kim loại, và sau đó niken kim loại này có thể bám vào các máy chuyển động quay như các máy nén và các thiết bị trao đổi nhiệt được lắp trong dây chuyền tái tuần hoàn. Do đó, các máy này có nguy cơ hư hỏng và không vận hành ổn định và lâu dài.

Danh sách các tài liệu trích dẫn

Tài liệu sáng chế

PTL 1: Đơn yêu cầu cấp patent Nhật số 2001-342003

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Để giải quyết các vấn đề nêu trên, mục đích của sáng chế là làm giảm càng nhiều càng tốt mức niken carbonyl có mặt trong cacbon đioxit được tái tuần hoàn từ bước tách/thu gom cacbon đioxit đến bước sản xuất khí tổng hợp, và ngăn không cho chất xúc tác trùng chính bị hỏng do niken thúc đẩy phản ứng tạo cacbon trong thiết bị trùng chính ở bước sản xuất khí tổng hợp.

Nhằm đạt được mục đích nêu trên, sáng chế đề xuất phương pháp ngăn ngừa nhiễm tạp kim loại của thiết bị sản xuất khí tổng hợp trong quy trình GTL (hóa lỏng khí), bao gồm các bước sản xuất khí tổng hợp bằng cách cho khí thiên nhiên và khí chứa hơi nước và/hoặc cacbon đioxit phản ứng với nhau để trùng chính trong thiết bị sản xuất khí tổng hợp; bước sản xuất dầu Fischer-Tropsch bằng cách cho khí tổng hợp thu được ở bước sản xuất khí tổng hợp

vào Phản ứng Fischer-Tropsch và sau đó phân lập sản phẩm khí từ phản ứng Fischer-Tropsch; và bước nâng cấp để sản xuất các loại dầu hydrocacbon khác nhau bằng cách cho dầu Fischer-Tropsch thu được ở bước tạo dầu Fischer-Tropsch vào xử lý hydro và chưng cất, trong đó, ở thời điểm tách và thu gom cacbon đioxit chứa trong khí tổng hợp thu được ở bước sản xuất khí tổng hợp và tái tuần hoàn cacbon đioxit đã được tách và thu gom làm khí nguyên liệu cho phản ứng trùng chỉnh ở bước sản xuất khí tổng hợp, nồng độ niken trong cacbon đioxit tái tuần hoàn không cao hơn 0,05 ppmv.

Do vậy, theo sáng chế, nồng độ niken carbonyl trong cacbon đioxit được tái tuần hoàn tới thiết bị trùng chỉnh ở bước sản xuất khí tổng hợp của quy trình GTL được làm giảm đến mức tối thiểu và do đó sự lắng và tích tụ cacbon trên bề mặt của chất xúc tác trùng chỉnh để sản xuất khí tổng hợp được điền trong thiết bị trùng chỉnh bị ngăn chặn (ngăn ngừa) để ngăn ngừa hoạt tính chất xúc tác của chất xúc tác trùng chỉnh khỏi bị thoái biến. Ngoài ra, sự bám dính của niken vào các máy, như các máy nén và các thiết bị trao đổi nhiệt, ở bước sản xuất khí tổng hợp được ngăn chặn (được ngăn ngừa) để cho phép các máy để vận hành một cách ổn định trong thời gian dài.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là sơ đồ khối của bước sản xuất khí tổng hợp trong quy trình GTL theo phương án thứ nhất của sáng chế.

Fig.2 là sơ đồ khối của bước sản xuất khí tổng hợp trong quy trình GTL theo the phương án thứ hai của sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Dưới đây, sáng chế sẽ được mô tả một cách chi tiết hơn qua các phương án được ưu tiên của sáng chế. Tuy nhiên, phạm vi của sáng chế không bị giới hạn ở các phương án được mô tả dưới đây.

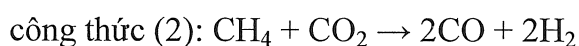
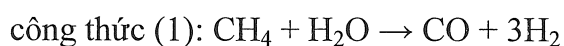
Fig.1 là sơ đồ khối của bước sản xuất khí tổng hợp trong quy trình GTL theo phương án thứ nhất của sáng chế. Tuy nhiên, cần chú ý rằng Fig.1 không thể hiện toàn bộ sơ đồ khối của bước sản xuất khí tổng hợp. Hình vẽ này về cơ bản cho thấy phần của sơ đồ khối liên quan đến dòng cacbon đioxit ở bước sản xuất khí tổng hợp. Do đó, cũng lưu ý rằng phần của sơ đồ khối liên quan đến việc tách hơi nước có trong khí tổng hợp thu được ở bước sản xuất khí tổng hợp không được thể hiện trên Fig.1.

Tham khảo Fig.1, bước sản xuất khí tổng hợp chủ yếu bao gồm bước loại lưu huỳnh có thiết bị loại lưu huỳnh 1 và thiết bị sản xuất khí tổng hợp 2 và bước tách cacbon có thiết bị tách cacbon 5. Thiết bị loại lưu huỳnh 1 loại bỏ thành phần lưu huỳnh có trong khí thiên nhiên. Thiết bị sản xuất khí tổng hợp 2 tạo ra khí tổng hợp bằng cách cho khí thiên nhiên được đưa vào từ thiết bị loại lưu huỳnh 1 thực hiện phản ứng trùng chỉnh bằng khí chứa hơi nước và/hoặc cacbon đioxit. Phản ứng trùng chỉnh là phản ứng để tạo ra khí tổng hợp chứa chủ yếu là hydro và cacbon monoxit bằng cách cho khí thiên nhiên phản ứng với hơi nước và/hoặc cacbon đioxit.

Nếu số mol của cacbon thu được từ hydrocacbon mà là nguyên liệu thô để được đưa vào bước sản xuất khí tổng hợp được đại gọi là C, thì hơi nước và/hoặc cacbon đioxit được bổ sung để tạo ra tỷ lệ mol H_2O/C là tỷ lệ giữa số

mol của hơi nước (H_2O) và 1 mol cacbon có giá trị nằm trong khoảng từ 0,1 đến 3,0 và/hoặc tỷ lệ mol CO_2/C là tỷ lệ giữa số mol của cacbon đioxit (CO_2) và 1 mol cacbon có giá trị nằm trong khoảng từ 0,1 và 3,0, tốt hơn là để tạo ra tỷ lệ mol $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ có giá trị nằm trong khoảng từ 0,3 đến 2,0 và/hoặc tỷ lệ mol CO_2/C có giá trị nằm trong khoảng từ 0,3 đến 1,0.

Phương pháp trùng chỉnh hơi nước là phương pháp tạo khí tổng hợp bằng cách bổ sung hơi nước vào khí thiên nhiên theo phản ứng công thức (1) nêu dưới đây. Phương pháp trùng chỉnh cacbon đioxit là phương pháp tạo khí tổng hợp bằng cách bổ sung cacbon đioxit vào khí thiên nhiên hoặc sử dụng cacbon đioxit có trong khí thiên nhiên theo phản ứng công thức (2) nêu dưới đây. Lưu ý rằng các phản ứng trùng chỉnh của metan có trong khí thiên nhiên làm thành phần chính được thể hiện trong các ví dụ theo các công thức sau.



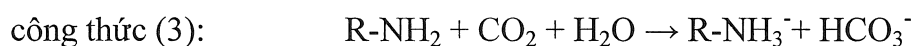
Theo phương án này, phương pháp trùng chỉnh hơi nước và phương pháp trùng chỉnh cacbon đioxit được sử dụng đồng thời sao cho tỷ lệ giữa H_2 và CO được tạo ra có thể được điều chỉnh để gần với tỷ lệ $\text{H}_2/\text{CO} = 2,0$, là tỷ lệ được ưu tiên đối với phản ứng Fischer-Tropsch. Việc bố trí là được ưu tiên vì nó loại trừ được việc cần phải điều chỉnh sau đó nếu không làm như vậy.

Số lượng lớn ống phản ứng được lắp đặt trong thiết bị sản xuất khí tổng hợp 2 và được nhồi chất xúc tác trùng chỉnh làm tăng tốc các phản ứng trùng chỉnh nêu trên. Chất xúc tác trùng chỉnh được tạo ra bằng cách mang kim loại nhóm VIII trên chất mang oxit kim loại kiềm thổ có thể được sử dụng thích

hợp. Nhiên liệu (thường là khí thiên nhiên) và không khí được cấp vào thiết bị sản xuất khí tổng hợp 2 và nhóm các ống phản ứng được lắp đặt trong thiết bị sản xuất khí tổng hợp 2 được gia nhiệt từ bên ngoài bằng cách đốt nhiên liệu bằng bộ phận đốt. Sau đó, khí nhóm ống phản ứng được gia nhiệt trong thiết bị sản xuất khí tổng hợp 2, khí thiên nhiên và khí chứa hơi nước và/hoặc cacbon đioxit thổi vào ống phản ứng được thực hiện phản ứng trùng chỉnh với sự có mặt của chất xúc tác trùng chỉnh để tạo ra khí tổng hợp chứa hydro và cacbon monoxit.

Khí tổng hợp được tạo ra trong nhóm ống phản ứng trong thiết bị sản xuất khí tổng hợp 2 được làm nguội bằng cách nôi hơi nhiệt thải 3 và thiết bị làm nguội khí tổng hợp 4 và sau đó được đưa vào tháp hấp thụ cacbon đioxit 6 của thiết bị tách cacbon 5. Thiết bị tách cacbon 5 có tháp hấp thụ cacbon đioxit 6 và tháp tái sinh 7, và cacbon đioxit có trong khí tổng hợp được tạo ra bởi thiết bị sản xuất khí tổng hợp 2 được tách ra và được thu gom. Tháp hấp thụ cacbon đioxit 6 hấp thụ cacbon đioxit trong khí tổng hợp được cấp từ thiết bị làm nguội khí tổng hợp 4 bằng phương pháp hấp thụ trên cơ sở amin được lưu giữ trong tháp hấp thụ cacbon đioxit 6.

Phản ứng hấp thụ cacbon đioxit sử dụng dung dịch nước chứa amin được thể hiện bằng công thức phản ứng (3) nêu dưới đây. Do vậy, cacbon đioxit được hấp thụ dưới dạng các ion hydro cacbonat.



Sau đó, chất hấp thụ hấp thụ cacbon đioxit được đưa vào tháp tái sinh 7. Tháp tái sinh 7 cất phần nhẹ cacbon đioxit để tái sinh dung dịch hấp thụ thông

qua ứng nghịch đảo có công thức (3) bằng cách gia nhiệt chất hấp thụ được cấp từ tháp hấp thụ cacbon đioxit 6 bằng hơi nước và đưa nó tới quy trình cất phân nhẹ. Để làm amin có thể được sử dụng để hấp thụ theo sáng chế, trong khi dung dịch nước chứa các amin bậc một như monoetanolamin, amin bậc hai như diglycolamin, amin bậc ba như metyldietanolamin (MDEA) và v.v. có thể được sử dụng, dung dịch nước chứa amin bậc ba, đặc biệt là MDEA có tác dụng ăn mòn kèm đối với các vật liệu kim loại tốt hơn là được sử dụng. Do vậy, thiết bị tách cacbon 5 tách và thu gom cacbon đioxit có trong khí tổng hợp. Sau đó, khí tổng hợp từ đó cacbon đioxit được loại bỏ được cấp vào bước FT. Chất hấp thụ từ đó cacbon đioxit được loại bỏ được cấp trở lại vào tháp hấp thụ cacbon đioxit 6 và được tái tuần hoàn làm chất hấp thụ dùng cho tháp hấp thụ cacbon đioxit 6.

Vật liệu không chứa niken tốt hơn là được sử dụng làm vật liệu nhồi đối với cả tháp hấp thụ cacbon đioxit 6 lẫn tháp tái sinh 7. Vật liệu được chọn từ titan, gốm, và thép không gỉ như SUS 410 không chứa niken hoặc hỗn hợp bất kỳ của chúng tốt hơn là được sử dụng làm vật liệu nhồi.

Cacbon đioxit được tách ra và được thu gom bằng thiết bị tách cacbon 5 được đưa vào từ tháp tái sinh 7 vào thiết bị sản xuất khí tổng hợp 2 và được tái sử dụng làm khí nguyên liệu cho phản ứng trùng chỉnh. Nói cách khác, thành phần cacbon đioxit được tái sử dụng làm chất để trùng chỉnh khí thiên nhiên ở bước sản xuất khí tổng hợp.

Nồng lượng niken carbonyl trong cacbon đioxit được tách ra và thu gom bằng thiết bị tách cacbon 5 và được tái tuần hoàn tới thiết bị sản xuất khí

tổng hợp 2 tốt hơn là có hàm lượng niken kim loại không lớn hơn 0,05 ppmv. Hoạt tính của chất xúc tác trùng chính khí tổng hợp bị suy giảm khi nồng độ niken carbonyl có hàm lượng niken kim loại không nhỏ hơn 0,05 ppmv.

Nếu nồng độ niken carbonyl trong cacbon đioxit tách ra và được thu gom bằng thiết bị tách cacbon 5 là không nhỏ hơn 0,05 ppmv theo niken kim loại, tốt hơn là hấp phụ niken carbonyl 8 được lắp đặt trong dây chuyền tái tuần hoàn cacbon đioxit từ thiết bị tách cacbon 5 tới thiết bị sản xuất khí tổng hợp 2 như được thể hiện trên Fig.2 để giảm nồng độ niken carbonyl đến mức không lớn hơn 0,05 ppmv bằng cách loại bỏ tiếp niken carbonyl có trong cacbon đioxit. Thiết bị được nhồi chất hấp phụ chứa cacbon hoạt tính làm thành phần chính tốt hơn là được sử dụng để hấp phụ niken carbonyl. Các điều kiện vận hành của thiết bị hấp phụ bao gồm nhiệt độ nằm trong khoảng từ 250°C đến 400°C, áp suất nằm trong khoảng từ 0,02 MPaG đến 3,0 MPaG, và vận tốc không gian tính theo giờ của khí (GHSV) nằm trong khoảng từ 500 giờ⁻¹ đến 3.000 giờ⁻¹.

Khi chất hấp phụ chứa cacbon hoạt tính làm thành phần chính được sử dụng để hấp phụ niken carbonyl trong các điều kiện vận hành nêu trên, việc hấp phụ có thể được tiến hành một cách ổn định trong thời gian dài vì niken carbonyl bị hấp phụ theo kiểu phân hủy trên cacbon hoạt tính dưới dạng kim loại niken.

Nồng độ của niken carbonyl có trong cacbon đioxit được tách ra và được thu gom bằng thiết bị tách cacbon 5 có thể được xác định, ví dụ, bằng cách loại bỏ hàm lượng ẩm của cacbon đioxit đã được tách và thu gom bằng

canxi clorua, sau đó hấp thụ niken carbonyl bằng dung dịch iot-etanol được làm nguội bằng tricloetylen và băng khô, và đo dung dịch hấp thụ thu được bằng phổ khối Plasma liên hợp cảm ứng.

Với cấu hình nêu trên, nồng độ niken carbonyl trong cacbon đioxit được tách ra và được thu gom bằng thiết bị tách cacbon 5 và được tái tuần hoàn tới thiết bị sản xuất khí tổng hợp 2 bị giảm không lớn hơn 0,05 ppmv theo niken kim loại sao cho niken được ngăn ngừa không bị được đưa vào thiết bị sản xuất khí tổng hợp và sự thoái biến của chất xúc tác trùng chỉnh có thể tránh được.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Dưới đây, sáng chế sẽ được mô tả các ví dụ. Tuy nhiên, cần phải hiểu rằng sáng chế không bị giới hạn ở các ví dụ này.

Ví dụ 1

Khí tổng hợp được sản xuất bằng cách đưa khí thiên nhiên, mà hơi nước và cacbon đioxit được bổ sung vào khí này để tạo ra tỷ lệ mol H_2O/C và tỷ lệ mol CO_2/C lần lượt bằng 1,1 và 0,4, vào thiết bị trùng chỉnh được nhờ chất xúc tác trùng chỉnh được tạo ra bằng cách tạo nền kim loại nhóm VIII trên chất mang oxit kim loại kiềm thổ trong những điều kiện nhiệt độ vào bằng $500^{\circ}C$, nhiệt độ ra bằng $880^{\circ}C$, áp suất bằng 2,0 MPaG, và GHSV bằng 3.000giờ^{-1} . Sau đó, khí tổng hợp thu được (H_2 : 58%, CO: 28%, CO_2 : 7%, CH_4 : 7%) được đưa vào tháp hấp thụ cacbon đioxit 6 trong những điều kiện gồm

nhiệt độ bằng 40°C và áp suất bằng 2 MPaG để tách và thu gom CO₂ từ khí tổng hợp thu được. Tháp hấp thụ cacbon đioxit 6 là loại tháp nhồi. Nối cách khác, bó được nạp đầy các vòng nhỏ SUS410, làm bằng vật liệu thép không gỉ không chứa niken. Khí tổng hợp đưa vào được cho tiếp xúc khí/lỏng với dung dịch nước chứa MDEA, là amin bậc ba, theo kiểu dòng ngược. Do đó, cacbon đioxit được hấp thụ và được loại bỏ. Chất hấp thụ đã hấp thụ cacbon đioxit sau đó được trao đổi nhiệt với chất hấp thụ nóng mà được tái tuần hoàn từ tháp tái sinh 7 tới tháp hấp thụ cacbon đioxit, và sau đó được đưa vào tháp tái sinh 7 được nạp đầy SUS410 ở nhiệt độ 100°C dưới áp suất 0,1 MPaG. Do vậy, cacbon đioxit trong chất hấp thụ được cất phần nhẹ. Sau đó, cacbon đioxit đã được cất phần nhẹ được làm nguội đến 40°C dưới áp suất 0,08 MPaG. Nồng độ niken carbonyl trong cacbon đioxit được thu gom là 0,04 ppmv theo niken kim loại.

Ví dụ so sánh 1

Khí tổng hợp (H₂: 58%, CO: 28%, CO₂: 7%, CH₄: 7%) thu được từ bước sản xuất khí tổng hợp như trong Ví dụ 1 được đưa vào tháp hấp thụ cacbon đioxit 6 trong những điều kiện nhiệt độ bằng 40°C và áp suất bằng 2 MPaG để tách và thu gom CO₂ từ khí tổng hợp thu được. Tháp hấp thụ cacbon đioxit 6 được nạp đầy các vòng nhỏ SUS304 làm bằng vật liệu thép không gỉ chứa niken. Khí tổng hợp đưa vào được cho tiếp xúc khí/lỏng với dung dịch nước chứa monoetanolamin, chất này là amin bậc một, theo kiểu dòng ngược. Do đó, cacbon đioxit được hấp thụ và được loại bỏ.

Chất hấp thụ đã hấp thụ cacbon đioxit sau đó được trao đổi nhiệt với chất hấp thụ nóng mà được tái tuần hoàn từ tháp tái sinh 7 tới tháp hấp thụ cacbon đioxit, và sau đó được đưa vào tháp tái sinh 7 được nạp đầy SUS304 ở nhiệt độ 100°C dưới áp suất 0,1 MPaG.

Do vậy, cacbon đioxit trong chất hấp thụ được cất phần nhẹ. Sau đó, cacbon đioxit đã được cất phần nhẹ được làm nguội đến 40°C dưới áp suất 0,08 MPaG. Nồng độ niken carbonyl trong cacbon đioxit được thu gom là 2,0 ppmv theo niken kim loại.

Ví dụ 2

Áp suất của cacbon đioxit (nồng độ niken carbonyl là 2,0 ppmv theo niken kim loại) được thu gom trong Ví dụ so sánh 1 được tăng lên đến 2,2 MPaG và sau đó cacbon đioxit được gia nhiệt đến 250°C. Cacbon đioxit đã được gia nhiệt được cho đi qua thiết bị hấp phụ được nạp đầy vật liệu hấp phụ niken carbonyl (Actisorb400: tradename, available from Süd-Chemie Catalysts) at a GHSV of 1,500 giờ⁻¹. Do đó, nồng độ niken carbonyl trong cacbon đioxit giảm còn 0,02 ppmv theo niken kim loại.

Đơn này xin hưởng quyền ưu tiên của đơn yêu cầu cấp patent Nhật số 2011-078808, nộp ngày 31, tháng ba, năm 2011, toàn bộ nội dung của đơn này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn.

Danh mục số chỉ dẫn hình vẽ

- 1: thiết bị loại lưu huỳnh
- 2: thiết bị sản xuất khí tổng hợp
- 3: nồi hơi nhiệt thải
- 4: thiết bị làm nguội khí tổng hợp
- 5: thiết bị tách cacbon
- 6: tháp hấp thụ cacbon đioxit
- 7: tháp tái sinh
- 8: thiết bị hấp phụ

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp ngăn ngừa nhiễm tạp kim loại của thiết bị sản xuất khí tổng hợp trong quy trình GTL (hóa lỏng khí), bao gồm:

bước sản xuất khí tổng hợp bằng cách cho khí thiên nhiên và khí chứa hơi nước và/hoặc cacbon đioxit phản ứng với nhau để trùng chỉnh trong thiết bị sản xuất khí tổng hợp;

bước tách và thu gom cacbon đioxit có mặt dưới dạng nguồn khí không phản ứng hoặc sản phẩm trung gian trong khí tổng hợp được tạo ra ở bước sản xuất khí tổng hợp bằng cách đưa khí tổng hợp vào thiết bị hấp thụ cacbon đioxit có lớp vật liệu nhồi chứa niken và cho khí tổng hợp này tiếp xúc với dung dịch nước chứa amin trong thiết bị hấp thụ cacbon đioxit;

bước sản xuất dầu Fischer-Tropsch bằng cách cho khí tổng hợp thu được từ bước tách và thu gom cacbon đioxit thực hiện phản ứng Fischer-Tropsch và sau đó tách sản phẩm khí ra khỏi dầu Fischer-Tropsch này; và

bước nâng cấp để sản xuất các loại dầu hydrocacbon khác nhau bằng cách để cho dầu Fischer-Tropsch được tạo ra ở bước sản xuất dầu Fischer-Tropsch được xử lý bằng hydro và chưng cất,

trong đó cacbon đioxit đã được tách ra và thu gom được tái tuần hoàn tới bước sản xuất khí tổng hợp,

trong đó cacbon đioxit đã được tách ra và thu gom có thể chứa niken carbonyl mà được tạo ra bởi phản ứng của cacbon monoxit có mặt trong khí tổng hợp thu được và niken được rửa giải từ vật liệu nhồi chứa niken vào dung dịch nước chứa amin ở bước tách và thu gom cacbon đioxit, và

trong đó cacbon đioxit đã được tách ra và thu gom được đưa vào thiết

bị hấp phụ niken carbonyl có chất hấp phụ chứa thành phần chính là cacbon hoạt tính ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 250°C đến 400°C dưới áp suất nằm trong khoảng từ 0,02 MPaG đến 3,0 MPaG và vận tốc không gian tính theo giờ của khí (GHSV) nằm trong khoảng từ 500 giờ⁻¹ đến 3.000 giờ⁻¹ và sau đó được đưa vào thiết bị sản xuất khí tổng hợp, nhờ đó nồng độ niken trong cacbon dioxit được tái tuần hoàn sau khi đi ra khỏi thiết bị hấp phụ là không quá 0,05 ppmv.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó dung dịch nước chứa amin này chứa amin bậc ba.

3. Phương pháp theo điểm 1, trong đó khí được cấp vào thiết bị sản xuất khí tổng hợp có tỷ lệ mol H₂O/C nằm trong khoảng từ 0,1 đến 3,0 và/hoặc tỷ lệ mol CO₂/C nằm trong khoảng từ 0,1 đến 3,0.

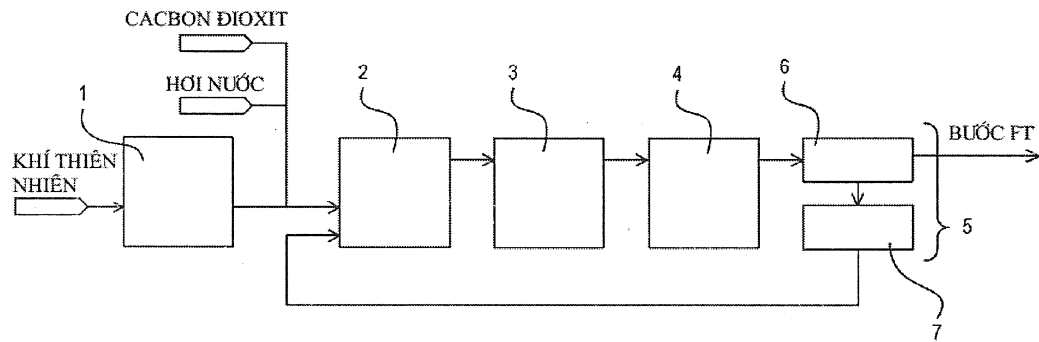


FIG. 1

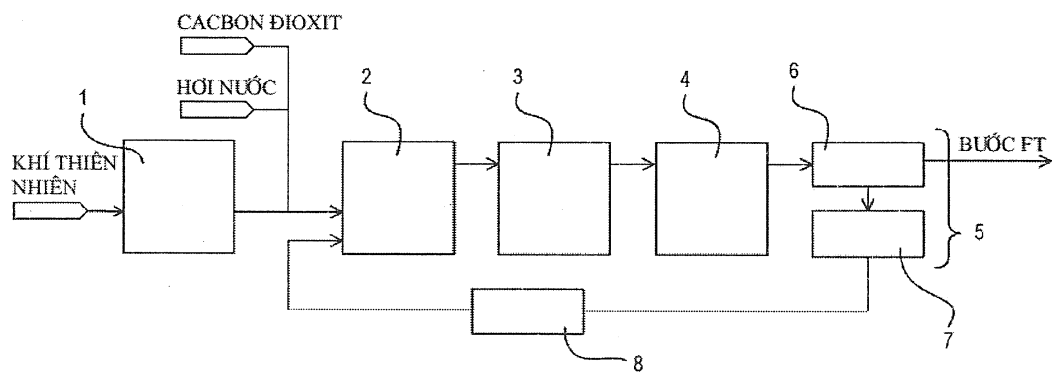


FIG. 2