



(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)



1-0045018

(51)^{2020.01} C10L 3/10; C01B 3/36

(13) B

(21) 1-2021-00194

(22) 24/06/2019

(86) PCT/EP2019/066598 24/06/2019

(87) WO 2020/002192 02/01/2020

(30) PA 2018 00302 27/06/2018 DK

(45) 25/04/2025 445

(43) 25/03/2021 396A

(71) HALDOR TOPSØE A/S (DK)

Haldor Topsøes Allé 1, 2800 Kgs. Lyngby, Denmark

(72) DAHL, Per Juul (DK).

(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) QUY TRÌNH KHỞI ĐỘNG BỘ PHẬN KHỬ LƯU HUỖNH BẰNG HYDRO CỦA
THIẾT BỊ TRỪNG CHỈNH CHẠY BẰNG KHÍ TỰ NHIÊN

(21) 1-2021-00194

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình khởi động bộ phận khử lưu huỳnh bằng hydro, bao gồm các bước cấp nguyên liệu khí tự nhiên, cho nguyên liệu khí tự nhiên đi qua bộ phận gia nhiệt chất thải của thiết bị trùng chỉnh, nhờ đó gia nhiệt nguyên liệu khí tự nhiên, và cho nguyên liệu khí tự nhiên đã gia nhiệt đi qua bộ phận khử lưu huỳnh bằng hydro, nhờ đó gia nhiệt bộ phận khử lưu huỳnh bằng hydro trong khi tạo ra dòng khí tự nhiên đã khử lưu huỳnh, một phần của dòng khí tự nhiên đã khử lưu huỳnh được cấp dưới dạng nhiên liệu cho thiết bị trùng chỉnh, trong khi phần còn lại của khí tự nhiên đã khử lưu huỳnh được tái tuần hoàn đến ít nhất một điểm phía trước bộ phận gia nhiệt chất thải.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình khởi động bộ phận khử lưu huỳnh bằng hydro. Trong ngữ cảnh của sáng chế, “bộ phận khử lưu huỳnh bằng hydro” có thể là một phần của nhà máy công nghiệp bất kỳ, ví dụ, bộ phận khử lưu huỳnh bằng hydro đặt phía trước thiết bị trùng chỉnh chạy bằng khí tự nhiên và/hoặc thiết bị gia nhiệt chạy bằng khí tự nhiên, như - nhưng không giới hạn ở - các nhà máy xử lý amoniac, metanol, hydro, khí tổng hợp hoặc ATR.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Khử lưu huỳnh bằng hydro (HDS) là quá trình hóa học có xúc tác được sử dụng rộng rãi để loại bỏ lưu huỳnh ra khỏi khí tự nhiên và ra khỏi các sản phẩm lọc dầu, như xăng (hoặc petrol), nhiên liệu động cơ phản lực, dầu hỏa, nhiên liệu diezen và dầu mazut. Lưu huỳnh bất kỳ trong nguyên liệu hydrocacbon là chất độc xúc tác đối với hầu hết các quy trình tạo khí tổng hợp và đối với các quy trình trên cơ sở khí tổng hợp như quy trình amoniac Haber-Bosch và quy trình metanol. Hơn thế nữa, mục đích của việc loại bỏ lưu huỳnh, nhờ đó tạo ra các sản phẩm như diezen có hàm lượng lưu huỳnh cực thấp, là làm giảm phát thải lưu huỳnh dioxit (SO_2) do việc sử dụng các nhiên liệu này trong các phương tiện tự động, máy bay, đầu máy xe lửa, tàu, nhà máy điện chạy bằng khí hoặc dầu, lò trong dân cư và lò công nghiệp, và các dạng đốt cháy nhiên liệu khác.

Nhiều tài liệu kỹ thuật đã biết đề cập đến quy trình khử lưu huỳnh bằng hydro. Do đó, US 7.074.375 B2 mô tả phương pháp khử lưu huỳnh khí hydrocacbon bằng oxy hóa một phần chọn lọc và hấp phụ. Ngoài ra, US 8.187.366 B2 mô tả việc khử lưu huỳnh khí tự nhiên bằng cách cho khí này tiếp xúc với chất hấp phụ, và EP 2 609 175 B1 mô tả quy trình khử lưu huỳnh bằng hydro có tái tuần hoàn chất lỏng chọn lọc để làm giảm sự tạo thành mercaptan tái tổ hợp.

Thông thường, trong quá trình khởi động bộ phận trùng chỉnh khí tự nhiên bao gồm bộ phận khử lưu huỳnh bằng hydro, khí tự nhiên (NG) được gia nhiệt liên tục được sử dụng. Cũng đã biết rằng NG được gia nhiệt được tái tuần hoàn trong vòng kín trong đó NG đã khử lưu huỳnh được tuần hoàn qua ít nhất bộ phận gia nhiệt chất thải của thiết bị trùng chỉnh (gia nhiệt NG tuần hoàn) và bộ phận khử lưu huỳnh bằng hydro. Tuy nhiên, việc này dẫn đến sự khử lưu huỳnh của chất xúc tác trong phản hydro hóa của bộ phận khử lưu huỳnh bằng hydro, ảnh hưởng tiêu cực đến hiệu suất hydro hóa khi được gia nhiệt.

Việc khởi động nhà máy metanol thông thường cần khoảng từ 9 đến 14 giờ để gia nhiệt bộ phận khử lưu huỳnh bằng hydro đến nhiệt độ tối ưu để hoạt hóa chất xúc tác quá trình khử lưu huỳnh bằng hydro trước khi cấp liệu NG cho thiết bị trùng chỉnh để tiếp tục xử lý. Vì NG được sử dụng cho việc gia nhiệt và, trong hợp gia nhiệt liên tục, cũng đồng thời được thông khí để đốt cháy, các quy trình khởi động hiện có làm lãng phí lượng lớn NG. Việc này ảnh hưởng tiêu cực đến môi trường, và nó cũng làm giảm hiệu suất chung của nhà máy.

Do đó, cần có quy trình mà tái tuần hoàn NG một cách hữu hiệu hơn là việc thông khí NG cho hệ thống đốt cháy. Việc tái tuần hoàn NG cho đến khi bộ phận khử lưu huỳnh bằng hydro đạt đến nhiệt độ yêu cầu làm tăng hiệu suất chung của nhà máy, tăng cường sản xuất, tiết kiệm đáng kể lượng NG và làm giảm phát thải cacbon của nhà máy. Đây là đối tượng của patent Mỹ số 9.708.235 B2.

Tuy nhiên, phương pháp được mô tả trong patent Mỹ số 9.708.235 B2 có hậu quả tiêu cực là chất xúc tác của thiết bị hydro hóa sẽ bị khử lưu huỳnh, dẫn đến hậu quả là chất xúc tác mất khả năng hydro hóa. Việc này sẽ ảnh hưởng tiêu cực không thể tránh khỏi đến hoạt động của nhà máy sau khi gia nhiệt hoặc, theo cách khác, sẽ phải bổ sung lưu huỳnh vào thiết bị hydro hóa.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Giờ đây phát hiện ra rằng hiện tượng này có thể tránh được nếu một phần NG tái tuần hoàn được tách ra và được sử dụng làm nhiên liệu trong thiết bị trùng chỉnh nguyên liệu. Đây là ưu điểm do NG chứa lưu huỳnh được cấp với lượng không đổi cho vòng gia nhiệt và, đồng thời, tránh được đường dẫn NG bất kỳ cho việc đốt

cháy do phần NG đã khử lưu huỳnh dễ dàng thay thế nhiên liệu NG chứa lưu huỳnh cấp cho thiết bị trùng chỉnh.

Ưu điểm khác của quy trình thay thế này là ở chỗ phát thải lưu huỳnh giảm đáng kể.

Theo khía cạnh thứ nhất của sáng chế, quy trình được đề xuất, nhờ quy trình này tránh được sự khử lưu huỳnh của chất xúc tác trong phần hydro hóa của bộ phận khử lưu huỳnh bằng hydro.

Theo khía cạnh thứ hai của sáng chế, quy trình được đề xuất, quy trình này hạn chế phát thải lưu huỳnh qua khí thải từ bộ phận trùng chỉnh.

Theo khía cạnh thứ ba của sáng chế, quy trình được đề xuất, quy trình này hạn chế phát thải CO₂ qua khí thải từ bộ phận trùng chỉnh.

Các ưu điểm này và các ưu điểm khác đạt được bằng quy trình khởi động bộ phận khử lưu huỳnh bằng hydro, bao gồm các bước:

- cấp nguyên liệu khí tự nhiên,
- cho nguyên liệu khí tự nhiên đi qua bộ phận gia nhiệt chất thải của thiết bị trùng chỉnh, nhờ đó gia nhiệt nguyên liệu khí tự nhiên,
- cho nguyên liệu khí tự nhiên đã gia nhiệt đi qua bộ phận khử lưu huỳnh bằng hydro, nhờ đó gia nhiệt bộ phận khử lưu huỳnh bằng hydro trong khi tạo ra dòng khí tự nhiên đã khử lưu huỳnh, và
- cấp một phần của dòng khí tự nhiên đã khử lưu huỳnh dưới dạng nhiên liệu cho thiết bị trùng chỉnh và tái tuần hoàn phần còn lại của khí tự nhiên đã khử lưu huỳnh đến ít nhất một điểm phía trước bộ phận gia nhiệt chất thải.

Mô tả chi tiết sáng chế

Khi một phần khí tự nhiên đã khử lưu huỳnh được sử dụng dưới dạng nhiên liệu cho thiết bị trùng chỉnh, cần có dòng khí tự nhiên mới để duy trì dòng khí tự nhiên trong vòng khởi động. Do dòng khí tự nhiên mới chứa lưu huỳnh, tránh được sự khử lưu huỳnh của chất xúc tác khử hydro trong bộ phận khử lưu huỳnh bằng hydro. Hơn thế nữa, vì khí tự nhiên đã khử lưu huỳnh từ bộ phận khử lưu huỳnh bằng hydro được sử dụng làm nhiên liệu cho thiết bị trùng chỉnh, phát thải lưu huỳnh qua khí thải là rất

hạn chế. Tương tự, do khí thải không chứa lưu huỳnh hoặc có hàm lượng lưu huỳnh rất hạn chế, nhiệt độ của khí thải có thể được giữ thấp hơn, nhờ đó làm giảm phát thải CO₂ từ bộ phận trùng chỉnh.

Tốt hơn nếu dòng nguyên liệu khí tự nhiên được duy trì đủ cao để đảm bảo rằng tránh được sự khử lưu huỳnh của chất xúc tác khử hydro trong bộ phận khử lưu huỳnh bằng hydro. Dòng nguyên liệu khí tự nhiên có thể được thay đổi hoặc vẫn không đổi miễn là dòng nguyên liệu khí tự nhiên trong quá trình khởi động bộ phận khử lưu huỳnh bằng hydro là đủ cao để đảm bảo rằng chất xúc tác hydro hóa được xử lý bằng lưu huỳnh khi nhiệt độ mong muốn của bộ phận khử lưu huỳnh bằng hydro đạt được. Đặc biệt ưu tiên nếu dòng nguyên liệu khí tự nhiên mới đảm bảo hàm lượng lưu huỳnh trung bình lớn hơn 0,05 ppm ở cửa nạp vào thiết bị hydro hóa.

Theo các phương án ưu tiên, quy trình khởi động được tiếp tục cho đến khi nhiệt độ của khí tự nhiên đã khử lưu huỳnh mà sẽ rời bộ phận khử lưu huỳnh (tức là nhiệt độ của bộ phận khử lưu huỳnh bằng hydro) nằm trong khoảng từ 300 đến 400°C, thường là 360°C, và rồi thì phần còn lại của khí tự nhiên đã khử lưu huỳnh được cấp dưới dạng nguyên liệu cho thiết bị trùng chỉnh, và bộ phận trùng chỉnh được khởi động.

Quy trình theo sáng chế để khởi động bộ phận khử lưu huỳnh bằng hydro có thể được sử dụng ở nhà máy bất kỳ hoặc kết hợp với công nghệ bất kỳ, trong đó bộ phận khử lưu huỳnh bằng hydro ở phía trước thiết bị trùng chỉnh hoặc thiết bị gia nhiệt chạy bằng khí tự nhiên, như nhà máy hoặc quy trình amoniac, metanol, hydro, khí tổng hợp hoặc ATR.

Các giá trị được lấy làm ví dụ đối với dòng khí tự nhiên (NG), hàm lượng lưu huỳnh (S) và nhiệt độ của các dòng trong vòng gia nhiệt được thể hiện trong bảng 1 dưới đây. Như có thể thấy từ các con số này, khí tự nhiên rời khỏi vòng dưới dạng nguyên liệu dùng cho thiết bị trùng chỉnh (4) được làm đầy lại bằng nguyên liệu khí tự nhiên mới (1).

Bảng 1

	1	2	3	4	5
	Nguyên liệu NG	Nguyên liệu NG + tái tuần hoàn	Tái tuần hoàn	Nhiên liệu	NG đã khử lưu huỳnh đến thiết bị trùng chỉnh
Dòng NG, Nm ³ /h	1500	30000	28500	1500	0
Hàm lượng S, ppm	20	1	0	0	0
Nhiệt độ, °C	40	50	300	100	-

Khi khí thải từ thiết bị trùng chỉnh có hàm lượng lưu huỳnh rất thấp (lý tưởng là hoàn toàn không chứa lưu huỳnh), thì có thể vận hành thiết bị trùng chỉnh với nhiệt độ khí thải của thiết bị trùng chỉnh thoát ra thấp hơn. Nghĩa là, mức tiêu thụ NG cũng như mức phát thải CO₂ có thể được làm giảm.

Một trong số các khác biệt chính so với các giải pháp đã biết là ở chỗ một phần dòng NG tái tuần hoàn đã khử lưu huỳnh được sử dụng dưới dạng nhiên liệu cho thiết bị trùng chỉnh. Cách này đảm bảo rằng NG chứa lưu huỳnh được cấp với lượng không đổi cho thiết bị hydro hóa, nhờ đó chất xúc tác luôn được giữ hoạt tính và dùng được ngay.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình khởi động bộ phận khử lưu huỳnh bằng hydro, bao gồm các bước:

- cấp nguyên liệu khí tự nhiên (NG),
- cho nguyên liệu khí tự nhiên đi qua bộ phận gia nhiệt chất thải của thiết bị trùng chỉnh, nhờ đó gia nhiệt nguyên liệu khí tự nhiên,
- cho nguyên liệu khí tự nhiên đã gia nhiệt đi qua bộ phận khử lưu huỳnh bằng hydro bao gồm phần hydro hóa, nhờ đó gia nhiệt bộ phận khử lưu huỳnh bằng hydro trong khi tạo ra dòng khí tự nhiên đã khử lưu huỳnh, và
- cấp một phần của dòng khí tự nhiên đã khử lưu huỳnh dưới dạng nhiên liệu cho thiết bị trùng chỉnh,

trong đó NG chứa lưu huỳnh được cấp với lượng không đổi cho thiết bị hydro hóa và tái tuần hoàn phần còn lại của khí tự nhiên đã khử lưu huỳnh đến ít nhất một điểm phía trước bộ phận gia nhiệt chất thải.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó dòng nguyên liệu khí tự nhiên mới đảm bảo hàm lượng lưu huỳnh trung bình lớn hơn 0,05 ppm ở cửa nạp vào thiết bị hydro hóa.

3. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó quy trình khởi động được tiếp tục cho đến khi nhiệt độ của khí tự nhiên đã khử lưu huỳnh mà sẽ rời bộ phận khử lưu huỳnh, mà là nhiệt độ của bộ phận khử lưu huỳnh bằng hydro, nằm trong khoảng từ 300 đến 400°C, thường là 360°C, và rồi thì phần còn lại của khí tự nhiên đã khử lưu huỳnh được cấp dưới dạng nhiên liệu cho thiết bị trùng chỉnh, và bộ phận trùng chỉnh được khởi động.