



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0029134

(51)⁷ B01J 23/42; C10G 45/62

(13) B

(21) 1-2013-03268

(22) 26/03/2012

(86) PCT/JP2012/057764 26/03/2012

(87) WO 2012/133316 A1 04/10/2012

(30) 2011-080572 31/03/2011 JP

(45) 25/08/2021 401

(43) 27/01/2014 310A

(73) 1. Japan Oil, Gas and Metals National Corporation (JP)

2-10-1, Toranomon, Minato-ku, Tokyo 105-0001 Japan

2. INPEX CORPORATION (JP)

5-3-1, Akasaka, Minato-ku, Tokyo 107-6332 Japan

3. JX Nippon Oil & Energy Corporation (JP)

6-3, Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8162 Japan

4. Japan Petroleum Exploration Co., Ltd. (JP)

7-12, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-0005 Japan

5. COSMO OIL CO., LTD. (JP)

1-1-1, Shibaura, Minato-ku, Tokyo 105-8528 Japan

6. NIPPON STEEL & SUMIKIN ENGINEERING CO., LTD. (JP)

Osaki Center Building, 1-5-1, Osaki, Shinagawa-ku, Tokyo 141-8604 Japan

(72) TANAKA Yuichi (JP); NIITSUMA Takuya (JP); TASAKA Kazuhiko (JP); IWAMA Marie (JP).

(74) Công ty TNHH một thành viên Sở hữu trí tuệ VCCI (VCCI-IP CO.,LTD)

(54) CHẤT XÚC TÁC XỬ LÝ BẰNG HYDRO VÀ QUY TRÌNH SẢN XUẤT DẦU HYDROCACBON

(57) Sáng chế đề cập đến chất xúc tác xử lý bằng hydro là chất xúc tác xử lý bằng hydro bao gồm nền mang xúc tác bao gồm phức hợp kim loại oxit vô định hình có tính axit rắn, và ít nhất một kim loại hoạt tính được mang bởi nền mang xúc tác và được chọn từ các kim loại quý thuộc Nhóm 8 đến Nhóm 10 trong bảng tuần hoàn, trong đó chất xúc tác xử lý bằng hydro chứa chất có cacbon bao gồm nguyên tử cacbon, và hàm lượng của chất có cacbon trong chất xúc tác xử lý bằng hydro nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1% khối lượng tính theo nguyên tử cacbon.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập tới chất xúc tác xử lý bằng hydro và quy trình sản xuất dầu hydrocacbon sử dụng chất xúc tác xử lý bằng hydro.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Gần đây, từ quan điểm nâng cao ý thức về môi trường, đã có nhu cầu về các nhiên liệu lỏng trong đó hàm lượng các chất tạo gánh nặng cho môi trường như lưu huỳnh và các hydrocacbon thơm là nhỏ. Từ quan điểm này, để làm kỹ thuật mà có thể sản xuất nguyên liệu gốc cho dầu nhiên liệu mà hầu như không chứa lưu huỳnh cũng như không chứa các hydrocacbon thơm và giàu các hydrocacbon béo, cụ thể là, nguyên liệu gốc cho dầu hoả và dầu gazoin, kỹ thuật mà đã tạo được sự chú ý là kỹ thuật trong đó khí tổng hợp (khí hỗn hợp chứa khí cacbon monoxit và khí hydro làm các thành phần chính) được sản xuất từ nguồn hydrocacbon như khí tự nhiên bằng phản ứng trùng chĩnh, các hydrocacbon được tổng hợp từ khí tổng hợp này bằng phản ứng tổng hợp Fischer-Tropsch (sau đây, còn được gọi là "phản ứng tổng hợp FT"), và các hydrocacbon được tinh chế tiếp bằng cách xử lý bằng hydro và cắt phân đoạn để nhờ vậy thu được nguyên liệu gốc cho dầu nhiên liệu (xem tài liệu sáng chế 1, chẳng hạn). Kỹ thuật này được gọi là quy trình GTL (khí hóa lỏng).

Dầu tổng hợp thu được từ khí tổng hợp bởi phản ứng tổng hợp FT (sau đây, còn được gọi là "dầu tổng hợp FT") là hỗn hợp chứa các hydrocacbon béo có sự phân bố số nguyên tử cacbon rộng làm thành phần chính. Phần cắt phân đoạn naphta, phân đoạn phần cắt giữa, và phần cắt phân đoạn sáp có thể thu được bằng cách cắt phân đoạn dầu tổng hợp FT này theo điểm sôi. Trong số các phần cắt phân đoạn tương ứng, phần cắt giữa là phần cắt phân đoạn hữu hiệu nhất đối với nguyên liệu gốc cho dầu hoả và dầu gazoin và mong muốn thu được với hiệu suất cao.

Trong khi đó, trong phản ứng tổng hợp FT, ngoài các hydrocacbon béo không phải là các sản phẩm chính, các olefin và các hợp chất chứa oxy như các rượu chứa nguyên tử oxy thu được từ cacbon monoxit được tạo thành dưới dạng các sản phẩm phụ, và các sản phẩm phụ này (các tạp chất) được chứa với lượng

lớn trong phần cất phân đoạn naphta hoặc phần cất giữa thu được bằng cách cất phân đoạn dầu tổng hợp FT. Trong trường hợp sử dụng các hydrocacbon chứa các tạp chất này làm nhiên liệu, có khả năng là các vật liệu cấu tạo của động cơ có thể bị hư hỏng, và do đó, cần phải loại bỏ các tạp chất này. Việc loại bỏ các tạp chất này có thể được thực hiện bằng cách xử lý bằng hydro các dầu hydrocacbon như phần cất phân đoạn naphta và phần cất giữa chứa các tạp chất này trong bước làm giàu của quy trình tinh chế dầu tổng hợp FT bởi quy trình GTL.

Ngoài ra, bởi vì các hydrocacbon được tạo ra bởi phản ứng tổng hợp FT về cơ bản là các hydrocacbon béo mạch thẳng và các hydrocacbon béo mạch thẳng này có độ kết tinh cao, dầu nhiên liệu chứa chúng với lượng lớn bị mất đi đặc tính chảy nguội (độ lỏng ở nhiệt độ thấp). Do đó, đối với phần cất giữa mà dùng làm nguyên liệu gốc cho dầu hoả và dầu gazoin, cần phải chuyển hoá các hydrocacbon béo mạch thẳng này thành các hydrocacbon mạch nhánh bằng cách đồng phân hoá bằng hydro, nhờ vậy cải biến đặc tính chảy nguội. Sự đồng phân hoá bằng hydro này thường được thực hiện đồng thời với việc xử lý bằng hydro.

Trong bước xử lý bằng hydro để xử lý bằng hydro kèm theo bằng cách đồng phân hoá bằng hydro phần cất giữa, chất xúc tác xử lý bằng hydro được sử dụng trong đó kim loại hoạt tính mà được chọn từ các kim loại quý thuộc Nhóm 8 đến Nhóm 10 trong bảng tuần hoàn và có hoạt tính xử lý bằng hydro được mang bởi nền mang xúc tác có tính axit rắn như zeolit và/hoặc phức hợp kim loại oxit vô định hình (xem các tài liệu sáng chế 2 và 3, chẳng hạn).

Chất xúc tác xử lý bằng hydro được sử dụng trong bước xử lý bằng hydro đối với phần cất giữa có, ngoài hoạt tính xử lý bằng hydro và đồng phân hoá bằng hydro nêu trên, còn có hoạt tính cho phản ứng crackinh (phản ứng hydrocrackinh), tức là, phản ứng mà phá vỡ các liên kết cacbon-cacbon trong các hydrocacbon để làm giảm trọng lượng phân tử. Do đó, khi phần cất giữa được đưa đến bước xử lý bằng hydro, phần cất nhẹ có điểm sôi thấp hơn khoảng điểm sôi của phần cất giữa được tạo ra một phần. Vì sự tạo ra phần cất nhẹ này dẫn tới sự làm giảm hiệu suất của phần cất giữa, nên tốt hơn là ngăn chặn việc này.

Danh sách tài liệu trích dẫn

Tài liệu sáng chế

[Tài liệu sáng chế 1] Công bố đơn yêu cầu cấp Bằng độc quyền sáng chế
Nhật Bản số 2004-323626

[Tài liệu sáng chế 2] Công bố đơn yêu cầu cấp Bằng độc quyền sáng chế
Nhật Bản số 2008-169355

[Tài liệu sáng chế 3] Công bố đơn yêu cầu cấp Bằng độc quyền sáng chế
Nhật Bản số 2007-269901

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề kỹ thuật

Tuy nhiên, nếu hoạt tính cho phản ứng crackinh bị hạn chế bởi phương pháp, ví dụ, làm yếu tính axit rắn có được bởi nền mang xúc tác trong chất xúc tác xử lý bằng hydro, có vấn đề là hoạt tính đồng phân hoá bằng hydro cũng đồng thời bị giảm, và đặc tính chảy nguội của phân cắt giữa thu được dùng làm dầu nhiên liệu không được cải thiện đầy đủ, mặc dù hiệu suất của phân cắt giữa được cải thiện. Chưa có các nghiên cứu đầy đủ về phương pháp tăng cường hoạt tính đồng phân hoá bằng hydro của chất xúc tác xử lý bằng hydro và hạn chế hoạt tính crackinh của nó.

Sáng chế đã được thực hiện khi xem xét các vấn đề như vậy, và mục đích của sáng chế là đề xuất chất xúc tác xử lý bằng hydro mà có hoạt tính đồng phân hoá bằng hydro cao và kìm hãm hoạt tính crackinh và có khả năng thu được phân cắt giữa có đặc tính chảy nguội tuyệt vời với hiệu suất cao, và quy trình sản xuất dầu hydrocacbon sử dụng chất xúc tác xử lý bằng hydro.

Cách thức giải quyết vấn đề

Nhờ tiến hành các nghiên cứu kỹ lưỡng để giải quyết vấn đề nêu trên, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng chất xúc tác xử lý bằng hydro cụ thể chứa hợp chất hữu cơ thu được từ chất có cacbon với lượng cụ thể có đầy đủ hoạt tính đồng phân hoá bằng hydro đối với các hydrocacbon béo mạch thẳng với hoạt tính crackinh của nó được hạn chế, và có thể tăng cường hiệu suất của phân cắt giữa có đặc tính chảy nguội tuyệt vời, cụ thể là, phân cắt phân đoạn dầu gazoin, và sáng chế đã được hoàn thành trên cơ sở phát hiện này.

Cụ thể là, sáng chế đề cập đến chất xúc tác xử lý bằng hydro bao gồm nền mang xúc tác bao gồm phức hợp kim loại oxit vô định hình có tính axit rắn, và ít nhất một kim loại hoạt tính được mang bởi nền mang xúc tác và được chọn từ các kim loại quý thuộc Nhóm 8 đến Nhóm 10 trong bảng tuần hoàn, trong đó chất xúc tác xử lý bằng hydro chứa chất có cacbon bao gồm nguyên tử cacbon, và hàm lượng của chất có cacbon trong chất xúc tác xử lý bằng hydro nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1% khối lượng tính theo nguyên tử cacbon.

Nhờ có chất xúc tác xử lý bằng hydro của sáng chế có cấu tạo nêu trên, phần cất giữa giàu các hydrocacbon béo mạch nhánh và có đặc tính chảy nguội tuyệt vời có thể thu được với hiệu suất cao bằng cách xử lý bằng hydro dầu nguyên liệu thô trong đó phần cất giữa giàu các hydrocacbon béo mạch thẳng được chứa.

Tốt hơn là, trong chất xúc tác xử lý bằng hydro của sáng chế, phức hợp kim loại oxit vô định hình là ít nhất một loại được lựa chọn từ nhóm bao gồm silic oxit-ziricon oxit, silic oxit-nhôm oxit, và nhôm oxit-bo oxit. Trong trường hợp sử dụng chất xúc tác xử lý bằng hydro này trong khi xử lý bằng hydro dầu nguyên liệu thô bao gồm phần cất giữa giàu các hydrocacbon béo mạch thẳng, phần cất giữa giàu các hydrocacbon béo mạch nhánh và có đặc tính chảy nguội tuyệt vời có thể thu được với hiệu suất cao hơn.

Ngoài ra, tốt hơn là, trong chất xúc tác xử lý bằng hydro của sáng chế, kim loại quý là platin. Trong trường hợp sử dụng chất xúc tác xử lý bằng hydro này, phần cất giữa giàu các hydrocacbon béo mạch nhánh và có đặc tính chảy nguội tuyệt vời hơn có thể thu được.

Sáng chế cũng đề xuất quy trình sản xuất dầu hydrocacbon, bao gồm bước cho dầu thô chứa 80% khối lượng hoặc nhiều hơn của hydrocacbon béo mạch thẳng có điểm sôi từ 25 đến 360°C và chứa 20% khối lượng hoặc nhiều hơn của hydrocacbon béo mạch thẳng có điểm sôi từ 150 đến 360°C, tiếp xúc với chất xúc tác xử lý bằng hydro nêu trên của sáng chế trong sự có mặt của hydro phân tử.

Theo quy trình sản xuất dầu hydrocacbon của sáng chế, phần cất giữa giàu các hydrocacbon béo mạch nhánh và có đặc tính chảy nguội tuyệt vời có thể thu

được với hiệu suất cao từ dầu nguyên liệu thô nêu trên nhờ sử dụng chất xúc tác xử lý bằng hydro của sáng chế.

Tốt hơn là, trong quy trình sản xuất dầu hydrocacbon theo sáng chế, dầu nguyên liệu thô nêu trên là dầu tổng hợp thu được bằng phản ứng tổng hợp Fischer-Tropsch. Nhờ sử dụng dầu tổng hợp thu được bởi phản ứng tổng hợp Fischer-Tropsch làm dầu nguyên liệu, có thể thu được phần cất giữa với hiệu suất cao mà không chứa lưu huỳnh cũng như các hydrocacbon thơm, chứa nhiều hydrocacbon béo mạch nhánh, và có đặc tính chảy nguội tuyệt vời.

Hiệu quả của sáng chế

Theo sáng chế, chất xúc tác xử lý bằng hydro mà có hoạt tính đồng phân hoá bằng hydro cao và hoạt tính crackinh được hạn chế và có khả năng thu được phần cất giữa có đặc tính chảy nguội tuyệt vời với hiệu suất cao, và quy trình sản xuất dầu hydrocacbon sử dụng chất xúc tác xử lý bằng hydro có thể được tạo ra. Nhờ vậy, có thể thu được phần cất giữa giàu các hydrocacbon béo mạch nhánh và có đặc tính chảy nguội tuyệt vời với hiệu suất cao từ dầu nguyên liệu thô giàu các hydrocacbon béo mạch thẳng.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

FIG.1 là hình vẽ dạng sơ đồ thể hiện thiết bị sản xuất dầu hydrocacbon theo một phương án của sáng chế, trong đó quy trình sản xuất dầu hydrocacbon được tiến hành.

Mô tả chi tiết sáng chế

Trước tiên, chất xúc tác xử lý bằng hydro theo một phương án ưu tiên của sáng chế sẽ được mô tả. Chất xúc tác xử lý bằng hydro theo sáng chế là chất xúc tác xử lý bằng hydro bao gồm nền mang xúc tác bao gồm phức hợp kim loại oxit vô định hình có tính axit rắn, và ít nhất là một kim loại hoạt tính được mang bởi nền mang xúc tác và được chọn từ các kim loại quý thuộc Nhóm 8 đến Nhóm 10 trong bảng tuần hoàn, trong đó chất xúc tác xử lý bằng hydro chứa chất có cacbon bao gồm nguyên tử cacbon, và hàm lượng của chất có cacbon trong chất xúc tác xử lý bằng hydro nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1% khối lượng tính theo nguyên tử

cacbon. Hàm lượng của chất có cacbon trong chất xúc tác xử lý bằng hydro là giá trị tính theo tổng khối lượng của chất xúc tác.

Các ví dụ về phức hợp kim loại oxit vô định hình có tính axit rắn được chứa trong nền mang xúc tác mà tạo thành chất xúc tác xử lý bằng hydro của sáng chế bao gồm các kim loại oxit phức hợp bao gồm hỗn hợp của 2 hoặc 3 hoặc nhiều hơn được lựa chọn từ các phần tử kim loại oxit như nhôm oxit, silic oxit, titan oxit, ziricon oxit, bo oxit, và magie oxit.

Các ví dụ cụ thể về phức hợp kim loại oxit vô định hình có tính axit rắn bao gồm silic oxit-nhôm oxit, silic oxit-ziricon oxit, nhôm oxit-bo oxit, nhôm oxit-ziricon oxit, silic oxit-titan oxit, và silic oxit-magie oxit. Trong số đó, silic oxit-nhôm oxit, silic oxit-ziricon oxit, và nhôm oxit-bo oxit được ưu tiên, và silic oxit-ziricon oxit được ưu tiên hơn.

Nền mang xúc tác có thể chứa một lượng nhỏ của zeolit. Trong trường hợp này, các ví dụ về zeolit được ưu tiên bao gồm zeolit-kiểu Y siêu bền (USY), zeolit-kiểu Y, mordenit, và beta zeolit. Trong trường hợp này, hàm lượng của zeolit không bị giới hạn cụ thể, nhưng khoảng từ 0,5 đến 10% khối lượng được ưu tiên, và từ 1 đến 5% khối lượng được ưu tiên hơn, tính theo tổng khối lượng của nền mang xúc tác.

Để tăng cường khả năng đúc và độ bền cơ học của nền mang xúc tác, chất kết dính có thể được trộn trong nền mang xúc tác. Các ví dụ về chất kết dính được ưu tiên bao gồm nhôm oxit, silic oxit, và magie oxit. Trong trường hợp trộn lẫn chất kết dính trong nền mang xúc tác, lượng được trộn của nó không bị giới hạn cụ thể, nhưng nằm trong khoảng từ 20 đến 98% khối lượng, và tốt hơn là từ 30 đến 96% khối lượng tính theo tổng khối lượng của nền mang xúc tác.

Nền mang xúc tác được ưu tiên là loại đã được đúc. Các ví dụ về hình dạng của nền mang xúc tác được đúc bao gồm, nhưng không giới hạn ở, hình cầu, hình trụ, hình trụ không đều có ba cạnh hoặc bốn cạnh và dạng đĩa. Phương pháp đúc nền mang xúc tác không bị giới hạn, và phương pháp đã biết như đúc ép đùn hoặc đúc ép được sử dụng. Nền mang xúc tác được đúc thường được nung.

Kim loại hoạt tính được mang bởi nền mang xúc tác trong chất xúc tác xử lý bằng hydro theo sáng chế là ít nhất một loại được chọn từ các kim loại quý thuộc Nhóm 8 đến Nhóm 10 trong bảng tuần hoàn. Các ví dụ cụ thể về kim loại hoạt tính là ruteni và osmi là các kim loại quý thuộc Nhóm 8, rodi và iridi là các kim loại quý thuộc Nhóm 9, và paladi và platin là các kim loại quý thuộc Nhóm 10. Trong số các kim loại nêu trên, platin và paladi là được ưu tiên, và platin là được ưu tiên hơn. Ngoài ra, hỗn hợp của platin-paladi cũng được ưu tiên sử dụng. Ở đây, bảng tuần hoàn có nghĩa là Bảng tuần hoàn các nguyên tố dạng dài trên cơ sở quy định của IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).

Về hàm lượng của kim loại hoạt tính được mang bởi nền mang xúc tác trong chất xúc tác xử lý bằng hydro của sáng chế, hàm lượng từ 0,1 đến 3% khối lượng tính theo nguyên tử kim loại trên khối lượng của nền mang xúc tác được ưu tiên. Trong trường hợp mà hàm lượng của kim loại hoạt tính nhỏ hơn giá trị giới hạn dưới, sự xử lý bằng hydro và đồng phân hoá bằng hydro có xu hướng không diễn ra đầy đủ. Mặt khác, trong trường hợp mà hàm lượng của kim loại hoạt tính lớn hơn giá trị giới hạn trên, sự phân tán của kim loại hoạt tính có xu hướng bị giảm để làm giảm hoạt tính của chất xúc tác, và chi phí về chất xúc tác bị gia tăng.

Chất xúc tác xử lý bằng hydro theo sáng chế chứa chất có cacbon có nguồn gốc từ hợp chất hữu cơ chứa nguyên tử cacbon, với tỷ lệ trong đó hàm lượng của chất có cacbon trong chất xúc tác xử lý bằng hydro nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1% khối lượng tính theo nguyên tử cacbon. Các ví dụ về chất có cacbon có nguồn gốc từ hợp chất hữu cơ này bao gồm các carbua thu được bằng cách than hoá hợp chất hữu cơ nhờ nung nóng. Chất chứa cacbon mà tạo bởi nguyên tử cacbon hoặc nguyên tử cacbon và một lượng nhỏ các nguyên tử hydro và/hoặc các nguyên tử oxy và tương tự, và cấu trúc của nó không được xác định rõ cũng bao hàm trong các carbua này. Chất có cacbon theo sáng chế có thể được tạo thành trên chất xúc tác xử lý bằng hydro, ví dụ, bằng cách bổ sung hợp chất hữu cơ vào nền mang xúc tác mà cấu thành chất xúc tác xử lý bằng hydro theo sáng chế hoặc tiền chất của chất xúc tác xử lý bằng hydro được mô tả dưới đây và nung hoặc nung nóng nó.

Trong trường hợp mà hàm lượng của chất có cacbon trong chất xúc tác nhỏ hơn 0,05% khối lượng, có xu hướng không thể hạn chế hoàn toàn hoạt tính của chất xúc tác xử lý bằng hydro cho phản ứng crackinh (hoạt tính crackinh), bởi vậy khó cải thiện hiệu suất của phần cát giữa, cụ thể là, hiệu suất của phần cát phân đoạn dầu gazoin, trong dầu được sản xuất. Mặt khác, trong trường hợp mà hàm lượng của chất có cacbon lớn hơn 1% khối lượng, mức giảm hoạt tính của chất xúc tác xử lý bằng hydro đối với phản ứng đồng phân hoá bằng hydro (hoạt tính đồng phân hoá) trở nên đáng kể và do đó cần phải gia tăng nhiệt độ phản ứng xử lý bằng hydro để duy trì đặc tính chảy nguội của phần cát giữa, cụ thể là, phần cát phân đoạn dầu gazoin, cần được tạo ra, và tuổi thọ của chất xúc tác có xu hướng bị rút ngắn.

Về phương pháp định lượng chất có cacbon trong chất xúc tác xử lý bằng hydro, phương pháp được sử dụng trong đó mẫu thử của chất xúc tác xử lý bằng hydro được nung nóng trong sóng cao tần trong dòng oxy để đốt cháy chất có cacbon, và cacbon dioxit trong khí đốt cháy được định lượng bằng thiết bị phát hiện sử dụng hấp thụ hồng ngoại (ví dụ, thiết bị phân tích cacbon/lưu huỳnh EMIA-920V được sản xuất bởi Horiba, Ltd.).

Tiếp theo, phương pháp sản xuất chất xúc tác xử lý bằng hydro theo hai khía cạnh của sáng chế sẽ được mô tả dưới đây làm các ví dụ.

Trước tiên, phương pháp sản xuất chất xúc tác xử lý bằng hydro theo phương án thứ nhất của sáng chế sẽ được mô tả. Phương pháp theo phương án thứ nhất là phương pháp sử dụng, về nguồn hợp chất hữu cơ, các chất phụ gia đúc được trộn trong khi đúc nền mang xúc tác mà cấu thành chất xúc tác xử lý bằng hydro để cho phép lượng xác định của chất có cacbon cần được chứa trong chất xúc tác xử lý bằng hydro.

Thứ nhất, hỗn hợp bao gồm phức hợp kim loại oxit vô định hình có tính axit rắn nêu trên hoặc gel của nó, chất kết dính nêu trên, chất phụ gia đúc, và, nếu cần, chất lỏng như nước được ngào trộn để chuẩn bị hỗn hợp ngào trộn dạng sét.

Ở đây, các chất phụ gia đúc là hợp chất hữu cơ được trộn để tăng cường khả năng đúc của hỗn hợp ngào trộn và độ bền cơ học của nền mang xúc tác được đúc

thu được. Các chất phụ gia đúc không bị giới hạn cụ thể, nhưng các hợp chất hữu cơ có trọng lượng phân tử lớn như xenluloza tinh thể, metylxenluloza, carboxymetylxenluloza, hydroxyetylxenluloza, rượu polyvinyllic, tinh bột, và lignin là được ưu tiên để thu được đầy đủ các hiệu quả bằng cách trộn lẫn các chất phụ gia đúc. Các chất phụ gia đúc này, trong quy trình thông thường để sản xuất các chất xúc tác xử lý bằng hydro, được loại bỏ trong khi nung nền mang xúc tác và/hoặc nung tiền chất xúc tác được mô tả dưới đây, và chất có cacbon thu được từ các chất phụ gia đúc không ở lại trong chất xúc tác thu được. Mặt khác, trong phương pháp sản xuất chất xúc tác xử lý bằng hydro theo phương án thứ nhất của sáng chế, chất có cacbon thu được từ hợp chất hữu cơ được trộn dưới dạng các chất phụ gia đúc được giữ ở lượng xác định trên chất xúc tác bằng cách điều chỉnh các điều kiện nung trong khi nung nền mang xúc tác và nung tiền chất xúc tác.

Hợp chất hữu cơ mà là nguồn mà từ đó thu được chất có cacbon không nhất thiết phải là các chất phụ gia đúc và có thể là các hợp chất hữu cơ khác miễn là nó có thể tạo ra một lượng xác định chất có cacbon trên chất xúc tác. Tuy nhiên, bằng cách sử dụng phương pháp cho phép chất có cacbon-thu được từ các chất phụ gia đúc ở lại với lượng định trước, chất xúc tác xử lý bằng hydro của sáng chế có thể thu được mà không làm thay đổi nhiều phương pháp thông thường để điều chế chất xúc tác, ngoại trừ việc điều chỉnh các điều kiện nung nền mang xúc tác và nung tiền chất xúc tác được mô tả dưới đây; do đó, phương pháp này được ưu tiên sử dụng.

Lượng của các chất phụ gia đúc cần được trộn được ưu tiên là từ 0,5 đến 15% khối lượng, và tốt hơn nữa là từ 1 đến 10% khối lượng tính theo tổng khối lượng của các hợp chất vô cơ (phức hợp kim loại oxit vô định hình có tính axit rắn, chất kết dính, và các hợp chất vô cơ khác được trộn trong một số trường hợp) mà cấu thành nền mang xúc tác.

Tiếp theo, hỗn hợp ngào trộn nêu trên được đúc ép đùn nhờ vậy thu được vật đúc, và vật đúc này được sấy khô tiếp ở, ví dụ, nhiệt độ từ 70 đến 150°C.

Tiếp theo, vật đúc đã được sấy khô được nung nhờ vậy thu được nền mang xúc tác. Trong trường hợp này, các điều kiện nung được chọn để tạo ra đủ độ bền cơ học của nền mang xúc tác đã nung thu được và cho phép chứa nguyên tử

cacbon-thu được từ các chất phụ gia đúc ở lại với lượng thích hợp trên nền mang xúc tác. Ở đây, cặn chứa nguyên tử cacbon-thu được từ các chất phụ gia đúc là chất chứa cacbon bao gồm nguyên tử cacbon hoặc nguyên tử cacbon và các nguyên tử hydro và/hoặc các nguyên tử oxy và tương tự được sản xuất bằng cách nung nền mang xúc tác trong đó các chất phụ gia đúc bị nứt do hiện tượng gọi là “than hoá” như loại hydro bằng cách oxy hoá, và là loại có cấu trúc tương tự với chất có cacbon hoặc chất chưa được than hoá hơn là chất có cacbon và trở thành chất có cacbon bằng cách nung tiền chất xúc tác được mô tả dưới đây.

Tổ hợp của các nhiệt độ nung và thời gian nung khác nhau có thể được điều chỉnh đối với các điều kiện nung nền mang xúc tác để thoả mãn các yêu cầu này. Trong trường hợp này, tốt hơn là xét đến lượng của các chất phụ gia đúc cần được trộn. Ví dụ, nhiệt độ nung nằm trong khoảng từ 300 đến 550°C là được ưu tiên, và nằm trong khoảng từ 350 đến 500°C là được ưu tiên hơn. Ngoài ra, thời gian nung khoảng từ 0,1 giờ đến khoảng 10 giờ là được ưu tiên, và từ 0,2 giờ đến khoảng 8 giờ được ưu tiên hơn.

Tiếp theo, hợp chất chứa nguyên tố kim loại hoạt tính nêu trên được mang bởi nền mang xúc tác thu được như được mô tả ở trên. Hợp chất chứa nguyên tố kim loại quý được sử dụng trong khi mang không bị giới hạn cụ thể miễn là nó chứa nguyên tố kim loại quý, và hợp chất đã biết được sử dụng, nhưng hợp chất hữu cơ hoặc vô cơ tan được trong dung môi, cụ thể là, nước được sử dụng. Các ví dụ cụ thể về hợp chất chứa nguyên tố kim loại hoạt tính bao gồm: trong trường hợp mà kim loại quý là ruteni, RuCl_3 ; trong trường hợp mà kim loại quý là osmi, $\text{OsCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ và $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$; trong trường hợp mà kim loại quý là rodi, $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; trong trường hợp mà kim loại quý là iridi, $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; trong trường hợp mà kim loại quý là paladi, $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, và $\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_2$; và trong trường hợp mà kim loại quý là platin, PtCl_2 , H_2PtCl_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, và $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$.

Sự đặt hợp chất chứa nguyên tố kim loại hoạt tính có thể được thực hiện bằng phương pháp đã biết. Cụ thể là, phương pháp tẩm nền mang xúc tác được đúc với dung dịch, tốt hơn là dung dịch nước của hợp chất, phương pháp trao đổi ion,

hoặc tương tự, được ưu tiên sử dụng. Phương pháp tắm không bị giới hạn cụ thể, và phương pháp thấm ướt tới hạn hoặc tương tự được ưu tiên sử dụng.

Tiếp theo, nền mang xúc tác mà nhờ đó hợp chất chứa nguyên tố kim loại hoạt tính được mang bởi phương pháp này được sấy khô. Quá trình sấy có thể được thực hiện ở nhiệt độ, ví dụ, từ khoảng 70°C đến khoảng 150°C.

Nền mang xúc tác mà nhờ đó thành phần hợp chất chứa nguyên tố kim loại hoạt tính được mang thu được như vậy (sau đây, còn được gọi là "tiền chất xúc tác") được nung để thu được chất xúc tác xử lý bằng hydro của sáng chế. Trong khi nung tiền chất xúc tác, các thành phần khác với nguyên tử kim loại hoạt tính, tức là, các ion đối, các phối tử, và tương tự, được loại bỏ ra khỏi hợp chất chứa nguyên tố kim loại hoạt tính được mang bởi nền mang xúc tác, trong khi hàm lượng của chất có cacbon-thu được từ các chất phụ gia đúc được điều chỉnh đến 0,05 đến 1% khối lượng tính theo nguyên tử cacbon.

Các điều kiện nung của tiền chất xúc tác có thể được thiết lập theo các tổ hợp khác nhau về nhiệt độ nung và thời gian nung. Trong trường hợp này, tốt hơn là xét đến hàm lượng của cặn chứa nguyên tử cacbon-thu được từ các chất phụ gia đúc được tạo thành trên nền mang xúc tác bằng cách nung nền mang xúc tác. Ví dụ, nhiệt độ nung tốt hơn là nằm trong khoảng từ 300 đến 550°C, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 350 đến 530°C. Ngoài ra, đối với thời gian nung, từ khoảng 0,1 giờ đến khoảng 10 giờ được ưu tiên, và từ khoảng 0,2 giờ đến khoảng 8 giờ được ưu tiên hơn.

Các kim loại quý như platin và paladi có hoạt tính xúc tác cho phản ứng oxy hoá. Do đó, trong khi nung tiền chất xúc tác, sự oxy hoá cặn chứa nguyên tử cacbon-thu được từ các chất phụ gia đúc được chứa trong tiền chất xúc tác dễ diễn ra ngay cả ở nhiệt độ tương đối thấp. Hơn nữa, nhiệt độ cơ bản của tiền chất xúc tác có thể tăng lên do nhiệt của phản ứng oxy hoá, làm cho quá trình oxy hoá diễn ra nhanh chóng, tức là, đạt được sự đốt cháy cặn. Trong trường hợp này, có xu hướng là không thể điều chỉnh hàm lượng của chất có cacbon trong chất xúc tác thu được, đến mức chất có cacbon biến mất hoàn toàn hoặc chất xúc tác chứa chất có cacbon với hàm lượng nhỏ hơn giá trị định trước được tạo thành. Hơn nữa,

trong trường hợp này, nhiệt độ cơ bản của tiền chất xúc tác có xu hướng tăng do nhiệt đốt cháy lớn vượt quá nhiệt độ nung định trước, nhờ vậy làm kết tụ kim loại hoạt tính và do đó làm giảm hoạt tính của chất xúc tác thu được. Để ngăn không cho phản ứng oxy hoá xảy ra nhanh như vậy, tốt hơn cho sự nung tiền chất xúc tác là ngăn chặn sự oxy hoá nhanh cần chứa nguyên tử cacbon-thu được từ các chất phụ gia đúc ít nhất ở giai đoạn đầu của nó, và lựa chọn các điều kiện trong đó quá trình oxy hóa xảy ra từ từ. Cụ thể là, tốt hơn là nạp tiền chất xúc tác vào thiết bị nung nóng để nung và giảm tốc độ nung trong khoảng nhiệt độ trong đó ít nhất việc oxy hoá cần được diễn ra (ví dụ, khoảng 250°C đến khoảng 400°C) trong khi nung nóng đến nhiệt độ nung được đặt, nhờ vậy ngăn ngừa không cho phản ứng oxy hoá nhanh xảy ra trong quá trình nung nóng. Tốc độ tăng nhiệt độ như vậy là, ví dụ, từ 1 đến 50°C/giờ và tốt hơn là từ khoảng 5°C/giờ đến khoảng 30°C/giờ.

Ngoài ra, cũng tốt hơn nếu nung tiền chất xúc tác trong 2 giai đoạn. Cụ thể là, phương pháp bao gồm giai đoạn thứ nhất trong đó việc nung được thực hiện dưới các điều kiện nhiệt độ thấp hơn sao cho sự oxy hoá cần diễn ra từ từ, và giai đoạn thứ hai ở đó sau khi sự oxy hoá xảy ra và lượng của phần còn lại giảm đến mức mà sự oxy hoá nhanh không xảy ra, quá trình nung được thực hiện dưới các điều kiện nhiệt độ cao hơn để điều chỉnh hàm lượng của chất có cacbon trong chất xúc tác. Trong trường hợp này, ví dụ, là từ khoảng 250 đến 400°C và, ví dụ, từ khoảng 350 đến 550°C lần lượt được chọn làm nhiệt độ nung trong giai đoạn thứ nhất và nhiệt độ nung trong giai đoạn thứ hai.

Theo cách này, chất xúc tác xử lý bằng hydro của sáng chế có thể thu được.

Tiếp theo, phương pháp sản xuất chất xúc tác xử lý bằng hydro theo phương án thứ hai của sáng chế sẽ được mô tả. Phương pháp theo phương án thứ hai là phương pháp trong đó chất xúc tác xử lý bằng hydro mà không chứa chất có cacbon được điều chế tạm thời bằng phương pháp thông thường, và chất xúc tác được nhúng trong hợp chất hữu cơ và sau đó được cho xử lý nhiệt nhờ vậy cho phép lượng định trước của chất có cacbon cần được chứa trong chất xúc tác.

Trước tiên, hỗn hợp bao gồm phức hợp kim loại oxit vô định hình có tính axit rắn nêu trên hoặc gel của nó, chất kết dính nêu trên, và, nếu cần, chất lỏng như

nước được ngào trộn để chuẩn bị hỗn hợp ngào trộn dạng sét. Trong trường hợp này, chất phụ gia đúc có thể được trộn trong đó, đối với phương pháp theo phương án thứ nhất nêu trên. Sau đó, quá trình đúc và sấy nền mang xúc tác được thực hiện bằng thao tác tương tự với phương pháp theo phương án thứ nhất nêu trên.

Tiếp theo, vật đúc đã sấy khô thu được được nung để thu được nền mang xúc tác. Trong trường hợp trộn lẫn các chất phụ gia đúc trong bước chuẩn bị hỗn hợp ngào trộn, tốt hơn là khi nền mang xúc tác được nung, lượng của cặn còn lại chứa nguyên tử cacbon-thu được từ các chất phụ gia đúc được giảm đến mức sự oxy hoá nhanh nêu trên không xảy ra bằng cách nung tiền chất xúc tác (trường hợp trong đó hợp chất chứa nguyên tố kim loại hoạt tính được mang bởi nền mang xúc tác) ở giai đoạn sau. Theo cách khác, quá trình nung có thể được thực hiện đến mức cặn biến mất.

Các tổ hợp khác nhau của nhiệt độ nung và thời gian nung có thể được đặt đối với các điều kiện nung nền mang xúc tác như vậy. Trong trường hợp này, tốt hơn là xét đến lượng của các chất phụ gia đúc cần được trộn. Ví dụ, đối với nhiệt độ nung, khoảng từ 300 đến 600°C được ưu tiên, và khoảng từ 350 đến 550°C được ưu tiên hơn. Ngoài ra, đối với thời gian nung, khoảng từ 0,1 giờ đến khoảng 10 giờ được ưu tiên, và khoảng từ 0,2 giờ đến khoảng 8 giờ được ưu tiên hơn.

Theo cách này, thu được nền mang xúc tác.

Tiếp theo, hợp chất chứa nguyên tố kim loại hoạt tính được mang bởi nền mang xúc tác thu được như mô tả ở trên, và việc sấy được thực hiện tiếp. Việc mang hợp chất chứa nguyên tố kim loại hoạt tính này và việc sấy có thể được thực hiện theo cách giống như phương pháp theo phương án thứ nhất nêu trên. Theo cách này, thu được tiền chất xúc tác.

Tiếp theo, tiền chất xúc tác thu được được nung để thu được chất xúc tác. Các điều kiện nung đối với tiền chất xúc tác có thể tương tự với các điều kiện nung thông thường đối với các tiền chất xúc tác xử lý bằng hydro, và, ví dụ, nhiệt độ nung là từ 350 đến 600°C, và thời gian nung là khoảng từ 0,5 giờ đến khoảng 10 giờ. Sau đây, chất xúc tác trong giai đoạn này còn được gọi là "chất xúc tác sơ cấp".

Chất xúc tác sơ cấp thu được như vậy được nhúng trong hợp chất hữu cơ lỏng. Hợp chất hữu cơ lỏng không bị giới hạn cụ thể miễn là nó không chứa lưu huỳnh, nitơ, halogen, hoặc tương tự mà trở thành chất gây độc xúc tác, nhưng hydrocarbon lỏng được ưu tiên, và, ví dụ, phần cất phân đoạn naphta, phần cất phân đoạn dầu hoả, hoặc phần cất phân đoạn dầu gazoin được sản xuất bởi quy trình GTL được ưu tiên sử dụng. Phương pháp nhúng chất xúc tác trong hợp chất hữu cơ lỏng không bị giới hạn cụ thể.

Chất xúc tác sơ cấp được nhúng trong hợp chất hữu cơ lỏng được lấy ra khỏi hợp chất hữu cơ, và việc xử lý khử dầu được thực hiện trong khí trơ, tốt hơn là, khí nitơ. Nhờ việc xử lý khử dầu này, các hợp chất hữu cơ dư bám vào chất xúc tác sơ cấp bằng cách nhúng được làm bay hơi. Các điều kiện của việc xử lý khử dầu không thể được tổng quát vì sự thay đổi tùy thuộc vào hợp chất hữu cơ dùng để nhúng, và tương tự, nhưng nhiệt độ là khoảng từ 180°C đến khoảng 500°C, và thời gian là khoảng từ 0,1 giờ đến khoảng 10 giờ.

Tiếp theo, chất xúc tác sơ cấp được cho xử lý khử dầu được cho vào xử lý nung nóng (nung) trong môi trường chứa oxy phân tử, tốt hơn là trong môi trường không khí, để than hoá hợp chất hữu cơ nêu trên, ví dụ, dầu gazoin còn lại trong chất xúc tác sơ cấp, nhờ vậy tạo ra chất có cacbon. Các điều kiện nung có thể được đặt một cách thích hợp theo hợp chất hữu cơ được sử dụng, hàm lượng của hợp chất hữu cơ còn lại trong chất xúc tác sơ cấp sau khi xử lý khử dầu, hàm lượng của chất có cacbon được chứa trong chất xúc tác, và tương tự. Ví dụ, nhiệt độ nung tốt hơn là nằm trong khoảng từ 300 đến 550°C, và 350 đến 530°C được ưu tiên hơn. Thời gian nung được ưu tiên là từ khoảng 0,1 giờ đến khoảng 10 giờ, và tốt hơn nữa là từ khoảng 0,2 giờ đến khoảng 8 giờ. Theo cách này, chất có cacbon được tạo ra trong chất xúc tác sao cho hàm lượng của nó trở thành 0,05 đến 1% khối lượng tính theo nguyên tử cacbon.

Trong ví dụ nêu trên, chất xúc tác sơ cấp thu được bằng cách nung tiền chất xúc tác được nhúng trong hợp chất hữu cơ và được nung lại sau khi xử lý khử dầu để thu được chất xúc tác xử lý bằng hydro của sáng chế, trong khi đó tiền chất xúc tác được nhúng trong hợp chất hữu cơ mà không nung tiền chất xúc tác và chất xúc

tác xử lý bằng hydro có thể thu được bằng cách nung một lần sau khi xử lý khử dầu.

Theo cách này, chất xúc tác xử lý bằng hydro của sáng chế có thể thu được.

Tiếp theo, quy trình sản xuất dầu hydrocacbon của sáng chế sẽ được mô tả.

Quy trình sản xuất dầu hydrocacbon của sáng chế bao gồm bước cho tiếp xúc dầu thô bao gồm 80% khối lượng hoặc nhiều hơn của hydrocacbon béo mạch thẳng có điểm sôi từ 25 đến 360°C và bao gồm 20% khối lượng hoặc nhiều hơn của hydrocacbon béo mạch thẳng có điểm sôi từ 150 đến 360°C, với chất xúc tác xử lý bằng hydro nêu trên của sáng chế trong sự có mặt của hydro phân tử. Nhờ bước này, việc xử lý bằng hydro dầu nguyên liệu thô, tức là, việc loại bỏ các olefin và các hợp chất chứa oxy mà là các tạp chất được chứa trong dầu nguyên liệu thô, và việc đồng phân hoá bằng hydro các hydrocacbon béo mạch thẳng này được thực hiện.

Sau đây, quy trình sản xuất dầu hydrocacbon theo một phương án của sáng chế sẽ được mô tả có dựa vào một ví dụ về quy trình GTL trong đó quy trình sản xuất dầu hydrocacbon của sáng chế được ưu tiên sử dụng.

FIG.1 là hình vẽ kết cấu dạng sơ đồ thể hiện thiết bị sản xuất tương ứng với bộ phận làm giàu trong quy trình GTL bao gồm thiết bị sản xuất dầu hydrocacbon trong đó quy trình sản xuất dầu hydrocacbon theo một phương án của sáng chế được tiến hành.

Trước hết, dựa vào FIG.1, thiết bị sản xuất naphta và nguyên liệu gốc cho dầu hoả và dầu gazoin từ các hydrocacbon thu được bởi phản ứng tổng hợp FT (dầu tổng hợp FT), trong đó quy trình sản xuất dầu hydrocacbon theo một phương án thích hợp của sáng chế được tiến hành, sẽ được mô tả.

Thiết bị sản xuất dầu hydrocacbon 100 được thể hiện trên FIG.1 được nạp dầu tổng hợp FT qua đường ống 1 từ thiết bị phản ứng tổng hợp FT (không được thể hiện) mà tổng hợp dầu hydrocacbon (dầu tổng hợp FT) bởi phản ứng tổng hợp FT với khí tổng hợp (khí hỗn hợp của khí cacbon monoxit và khí hydro) làm nguyên liệu thô. Thiết bị phản ứng tổng hợp FT được nạp khí tổng hợp từ thiết bị

phản ứng trùng chỉnh (không được thể hiện) mà reforming khí tự nhiên để tạo ra khí tổng hợp.

Thiết bị sản xuất dầu hydrocacbon 100 chủ yếu bao gồm thiết bị cất phân đoạn thứ nhất 20 để cất phân đoạn dầu tổng hợp FT thành phần cất phân đoạn naphta thô, phần cất giữa thô, và phần cất phân đoạn sáp thô, bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn naphta 30 để xử lý bằng hydro phần cất phân đoạn naphta thô được nạp từ đỉnh của thiết bị cất phân đoạn thứ nhất 20 bởi đường ống 2, bình phản ứng xử lý bằng hydro phần cất giữa 32 để xử lý bằng hydro và đồng phân hoá bằng hydro phần cất giữa thô được nạp từ phần giữa của thiết bị cất phân đoạn thứ nhất 20 bởi đường ống 3, bình phản ứng hydrocracking phân đoạn sáp 34 để hydrocracking phần cất phân đoạn sáp thô được nạp từ phần đáy của thiết bị cất phân đoạn thứ nhất 20 bởi đường ống 4, và thiết bị cất phân đoạn thứ hai 60 để cất phân đoạn phần cất giữa đã được xử lý bằng hydro và phần cất phân đoạn sáp đã được hydrocracking.

Ở đây, phần cất phân đoạn naphta là phần cất phân đoạn hydrocacbon có điểm sôi xấp xỉ 25°C hoặc cao hơn và thấp hơn xấp xỉ 150°C (có khoảng từ 5 đến 10 nguyên tử cacbon), phần cất giữa là phần cất phân đoạn hydrocacbon có điểm sôi xấp xỉ 150 đến 360°C (có khoảng từ 11 đến 21 nguyên tử cacbon), và phần cất phân đoạn sáp là phần cất phân đoạn hydrocacbon có điểm sôi cao hơn xấp xỉ 360°C (có khoảng 22 hoặc nhiều hơn nguyên tử cacbon). Ngoài ra, phần cất phân đoạn naphta thô, phần cất giữa thô, và phần cất phân đoạn sáp thô là các phần cất phân đoạn tương ứng mà chưa được xử lý bằng hydro cũng như chưa được hydrocracking và chứa các olefin và các hợp chất chứa oxy như các rượu mà là các tạp chất (các sản phẩm phụ của phản ứng tổng hợp FT) khác với các hydrocacbon béo no (các parafin).

Bình phản ứng xử lý bằng hydro phần cất giữa 32 là thiết bị để tiến hành quy trình sản xuất dầu hydrocacbon của sáng chế và được ưu tiên là được nạp bằng chất xúc tác xử lý bằng hydro nêu trên của sáng chế dưới dạng tầng cố định ở bên trong của nó. Phần cất giữa thô được nạp bởi đường ống 3 được trộn lẫn với khí hydro được nạp bởi đường ống nạp khí hydro (không được thể hiện) được nối với

đường ống 3, được gia nhiệt đến nhiệt độ phản ứng bởi thiết bị gia nhiệt (không được thể hiện) như bộ trao đổi nhiệt được bố trí trên đường ống 3, sau đó được nạp vào bình phản ứng xử lý bằng hydro phần cất giữa 32 và được cho xử lý bằng hydro bao gồm cả đồng phân hoá bằng hydro.

Bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn naphta 30 được ưu tiên nạp với chất xúc tác xử lý bằng hydro dưới dạng tầng cố định. Chất xúc tác xử lý bằng hydro có thể là chất xúc tác xử lý bằng hydro nêu trên của sáng chế. Phần cất phân đoạn naphta thô được nạp bởi đường ống 2 được trộn lẫn với khí hydro được nạp bởi đường ống nạp khí hydro (không được thể hiện) được nối với đường ống 2, được gia nhiệt đến nhiệt độ phản ứng bởi thiết bị gia nhiệt (không được thể hiện) như bộ trao đổi nhiệt được bố trí trên đường ống 2, sau đó được nạp vào bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn naphta 30 và được xử lý bằng hydro.

Bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn sáp 34 được ưu tiên nạp với chất xúc tác hydrocrackinh dưới dạng tầng cố định. Phần cất phân đoạn sáp thô được nạp bởi đường ống 4 được trộn lẫn với sáp chưa crackinh (được mô tả chi tiết dưới đây) được hồi lưu bởi đường ống 13 được nối với đường ống 4 và khí hydro được nạp bởi đường ống nạp khí hydro (không được thể hiện) được nối với đường ống 4, được gia nhiệt đến nhiệt độ phản ứng bởi thiết bị gia nhiệt (không được thể hiện) như bộ trao đổi nhiệt được bố trí trên đường ống 4, sau đó được nạp vào bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn sáp 34 và được hydrocrackinh.

Thiết bị sản xuất dầu hydrocacbon 100 bao gồm các thiết bị tách lỏng-khí 40, 42, và 44 ở phía sau bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn naphta 30, bình phản ứng xử lý bằng hydro phần cất giữa 32, và bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn sáp 34, một cách tương ứng, để tách, thành khí và lỏng, các hydrocacbon lỏng đã được xử lý bằng hydro hoặc hydrocrackinh được xả ra từ mỗi bình phản ứng, và thành phần khí chứa khí hydro chưa phản ứng và các hydrocacbon dạng khí. Ngoài ra, mỗi thiết bị tách lỏng-khí được trang bị một thiết bị (không được thể hiện) để xả nước được tạo ra dưới dạng các sản phẩm phụ trong khi xử lý bằng hydro hoặc hydrocrackinh.

Thiết bị sản xuất dầu hydrocacbon 100 bao gồm, ở phía sau thiết bị tách lỏng-khí 40, thiết bị làm ổn định naphta 50 để xả, từ đường ống 8 được nối với đỉnh của nó, các hydrocacbon dạng khí chứa các hydrocacbon có số nguyên tử cacbon là 4 hoặc nhỏ hơn làm thành phần chính từ phần cất phân đoạn naphta đã được xử lý bằng hydro được nạp qua đường ống 5. Hơn nữa, thùng chứa naphta 70 được bố trí để gom phần cất phân đoạn naphta mà từ đó các hydrocacbon dạng khí đã được loại bỏ và được nạp bởi đường ống 9 từ đáy của thiết bị làm ổn định naphta 50.

Thiết bị cất phân đoạn thứ hai 60 được bố trí ở phía sau thiết bị tách lỏng-khí 42 và thiết bị tách lỏng-khí 44 và được nạp với phần cất giữa đã được xử lý bằng hydro được nạp từ thiết bị tách lỏng-khí 42 qua đường ống 6 và phần cất phân đoạn sáp đã được hydrocrackinh được nạp từ thiết bị tách lỏng-khí 44 qua đường ống 7, để cất phân đoạn hỗn hợp của chúng. Thiết bị cất phân đoạn thứ hai 60 được trang bị đường ống 11 mà được nối với phần giữa của nó để xả phần cất phân đoạn dầu hoả đã được cất phân đoạn và chuyển nó đến thùng chứa dầu hoả 72, và đường ống 12 mà được nối với phần dưới của nó để xả phần cất phân đoạn dầu gazoin đã được cất phân đoạn và chuyển nó đến thùng chứa dầu gazoin 74. Ngoài ra, đường ống 13 để xả dầu đáy của thiết bị cất phân đoạn thứ hai 60 chứa sáp chưa crackinh, mà chưa được crackinh đủ trong bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn sáp 34, làm thành phần chính, và hồi lưu nó vào đường ống 4 ở phía trước bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn sáp 34 được nối với đáy của thiết bị cất phân đoạn thứ hai 60. Hơn nữa, đường ống 10 để xả các hydrocacbon nhẹ chứa phần cất phân đoạn naphta làm thành phần chính và nạp nó vào thiết bị làm ổn định naphta 50 được nối với đỉnh của thiết bị cất phân đoạn thứ hai 60.

Tiếp theo, dựa vào FIG.1, quy trình sản xuất dầu hydrocacbon theo một phương án của sáng chế sẽ được mô tả.

Dầu tổng hợp FT được nạp từ thiết bị phản ứng tổng hợp FT (không được thể hiện) qua đường ống 1 được cất phân đoạn trong thiết bị cất phân đoạn thứ nhất 20 thành phần cất phân đoạn naphta thô, phần cất giữa thô, và phần cất phân đoạn sáp thô. Phần cất giữa thô đã được cất phân đoạn được lấy ra bởi đường ống 3 từ

phần giữa của thiết bị cất phân đoạn thứ nhất 20. Phần cất giữa nói chung là phần cất phân đoạn bao gồm hỗn hợp của các hydrocacbon có điểm sôi xấp xỉ 150 đến 360°C (có khoảng từ 11 đến 21 nguyên tử cacbon). Phần cất giữa thô thu được bằng cách cất phân đoạn dầu tổng hợp FT chứa các hydrocacbon béo no mạch thẳng có khoảng điểm sôi này làm thành phần chính và chứa các olefin và các hợp chất chứa oxy như các rượu mà là sản phẩm phụ của phản ứng tổng hợp FT, là các tạp chất. Phần cất giữa thô được trộn lẫn với khí hydro, sau đó được gia nhiệt đến nhiệt độ phản ứng và được nạp vào bình phản ứng xử lý bằng hydro phần cất giữa 32. Bình phản ứng được nạp bằng chất xúc tác xử lý bằng hydro nêu trên của sáng chế, và hỗn hợp của phần cất giữa thô và khí hydro đi vào tiếp xúc với chất xúc tác, trên đó việc xử lý bằng hydro và đồng phân hoá bằng hydro của phần cất giữa thô diễn ra.

Việc xử lý bằng hydro của phần cất giữa thô là phản ứng mà loại bỏ các tạp chất (các olefin và các hợp chất chứa oxy như các rượu) được chứa trong phần cất giữa thô. Các olefin (các hydrocacbon béo chưa no) được hydro hoá và được chuyển hoá thành các hydrocacbon béo no (các parafin). Ngoài ra, các hợp chất chứa oxy như các rượu được khử oxy hydro hoá và được chuyển hoá thành các hydrocacbon béo no, nước, và tương tự.

Việc đồng phân hoá bằng hydro làm chuyển hoá các hydrocacbon béo no mạch thẳng (các parafin mạch thẳng) thành các hydrocacbon no mạch nhánh (các isoparafin) bằng cách đồng phân hoá khung. Bằng cách đồng phân hoá bằng hydro, hàm lượng của các parafin mạch thẳng trong phần cất giữa giảm xuống, trong khi hàm lượng của các isoparafin tăng lên, nhờ vậy làm giảm độ kết tinh của các parafin và nhờ đó cải thiện đặc tính chảy nguội đối với dầu nhiên liệu. Đối với chỉ số để xác định mức độ tiến hành đồng phân hoá bằng hydro, ví dụ, tỷ lệ của các octadecan có mạch nhánh (các isooctadecan) với các hydrocacbon có số nguyên tử cacbon là 18 (C18; các octadecan) ($100 \times$ khối lượng của các isooctadecan/khối lượng của tất cả các octadecan (%)); sau đây, được gọi là "tỷ lệ chất đồng phân có 18 nguyên tử cacbon") có thể được sử dụng. Để thoả mãn đặc tính chảy nguội đối

với nguyên liệu gốc cho dầu gazoin, được ưu tiên là tỷ lệ chất đồng phân có 18 nguyên tử cacbon, ví dụ, bằng 85% hoặc nhiều hơn.

Theo sáng chế, để thực hiện đồng phân hoá bằng hydro sao cho mức độ tiến hành đồng phân hoá bằng hydro được thể hiện bởi, ví dụ, tỷ lệ chất đồng phân có 18 nguyên tử cacbon, thoả mãn tiêu chí này, công đoạn được thực hiện chủ yếu bằng cách điều chỉnh nhiệt độ phản ứng của bình phản ứng xử lý bằng hydro phân cắt giữa 32.

Nhiệt độ phản ứng trong bình phản ứng xử lý bằng hydro phân cắt giữa 32 là từ 180 đến 400°C, tốt hơn là 200 đến 370°C, tốt hơn nữa là 250 đến 350°C, và đặc biệt tốt hơn là 280 đến 340°C. Ở đây, nhiệt độ phản ứng dùng để chỉ nhiệt độ trung bình theo khối lượng của tầng chất xúc tác trong bình phản ứng xử lý bằng hydro phân cắt giữa 32. Nếu nhiệt độ phản ứng cao hơn 400°C, không chỉ việc crackinh phân đoạn nhẹ có xu hướng diễn ra để làm giảm hiệu suất của phân cắt giữa, mà sản phẩm còn có xu hướng ngả màu và bị hạn chế để sử dụng làm nguyên liệu gốc cho dầu nguyên liệu. Mặt khác, nếu nhiệt độ phản ứng thấp hơn 180°C, các hợp chất chứa oxy như các rượu có xu hướng không được loại bỏ đầy đủ và ở lại, và việc tạo ra các isoparafin bằng phản ứng đồng phân hoá bằng hydro có xu hướng bị hạn chế.

Áp suất (áp suất hydro riêng phần) trong bình phản ứng xử lý bằng hydro phân cắt giữa 32 được ưu tiên là 0,5 đến 12 MPa, và tốt hơn nữa là 1 đến 5 MPa. Trong trường hợp mà áp suất thấp hơn 0,5 MPa, quá trình xử lý bằng hydro và đồng phân hoá bằng hydro có xu hướng diễn ra không hoàn toàn; mặt khác, trong trường hợp mà áp suất cao hơn 12 MPa, thiết bị cần có độ bền chịu áp suất cao, và giá thành thiết bị có xu hướng tăng lên.

Tốc độ không gian theo giờ của chất lỏng (LHSV) trong bình phản ứng xử lý bằng hydro phân cắt giữa 32 được ưu tiên là 0,1 đến 10 h⁻¹, và tốt hơn nữa là 0,3 đến 3,5 h⁻¹. Trong trường hợp mà LHSV thấp hơn 0,1 h⁻¹, việc crackinh thành phân đoạn nhẹ có xu hướng diễn ra để làm giảm hiệu suất của phân cắt giữa, và năng suất có xu hướng bị giảm; mặt khác, trong trường hợp mà LHSV cao hơn 10,0 h⁻¹,

việc xử lý bằng hydro và đồng phân hoá bằng hydro có xu hướng tiến hành không đủ.

Tỷ lệ của khí hydro/dầu trong bình phản ứng xử lý bằng hydro phân cắt giữa 32 được ưu tiên là 50 đến 1000 NL/L, và tốt hơn nữa là 70 đến 800 NL/L. Ở đây, “NL” có nghĩa là công suất hydro (L) ở trạng thái chuẩn (0°C, 101325 Pa). Trong trường hợp mà tỷ lệ của khí hydro/dầu thấp hơn 50 NL/L, việc xử lý bằng hydro và đồng phân hoá bằng hydro có xu hướng tiến hành không đủ; mặt khác, trong trường hợp mà tỷ lệ của khí hydro/dầu cao hơn 1000 NL/L, có xu hướng cần đến thiết bị nạp hydro cỡ lớn và tương tự.

Trong bình phản ứng xử lý bằng hydro phân cắt giữa 32, phản ứng đồng phân hoá bằng hydro được thực hiện, như được mô tả trên đây, để chuyển hoá các hydrocarbon béo no mạch thẳng (các parafin mạch thẳng) mà là các thành phần chính trong phân cắt giữa thô thành các hydrocarbon no mạch nhánh (các isoparafin), nhưng cần phải chuyển hoá các parafin mạch thẳng vượt quá một tỷ lệ cho trước trong phân cắt giữa thô thành các isoparafin (ví dụ, được ưu tiên là tỷ lệ chất đồng phân có 18 nguyên tử cacbon là 85% hoặc nhiều hơn) để thoả mãn quy định về đặc tính chảy ngược đối với nguyên liệu gốc cho nhiên liệu lỏng của phân cắt phân đoạn dầu gazoin thu được từ dầu được sản xuất.

Mặt khác, trong việc xử lý bằng hydro của phân cắt giữa thô, phản ứng crackinh (phản ứng hydrocrackinh) của các hydrocarbon xảy ra dưới dạng phản ứng phụ. Phản ứng crackinh này làm tách các mối liên kết cacbon-cacbon trong các hydrocarbon để tạo ra các hydrocarbon có ít nguyên tử cacbon hơn. Như vậy, nếu phản ứng crackinh này trở nên chiếm ưu thế, việc tạo ra các hydrocarbon nhẹ tăng lên để làm giảm hiệu suất của phân cắt giữa (có điểm sôi xấp xỉ 150 đến 360°C), cụ thể là, hiệu suất của phân cắt phân đoạn dầu gazoin (có điểm sôi xấp xỉ 250 đến 360°C).

Phản ứng đồng phân hoá bằng hydro đã biết là tiến hành nhờ hai chức năng xúc tác, tức là, hoạt tính khử hydro-hydro hoá nhờ kim loại hoạt tính và tính axit rắn của nền mang xúc tác trong chất xúc tác xử lý bằng hydro, trong khi phản ứng hydrocrackinh cũng tiến hành nhờ hai chức năng xúc tác này. Như vậy, nếu phản

ứng đồng phân hoá bằng hydro được diễn ra đến mức định trước với nhiệt độ phản ứng của bình phản ứng xử lý bằng hydro 32 được điều chỉnh để đảm bảo đặc tính chảy ngược của dầu được sản xuất, cụ thể là, phần cắt phân đoạn dầu gazoin, bằng cách sử dụng chất xúc tác xử lý bằng hydro thông thường, phản ứng crackinh cũng có xu hướng diễn ra đồng thời để làm giảm hiệu suất của phần cắt giữa, cụ thể là, hiệu suất của phần cắt phân đoạn dầu gazoin. Cụ thể hơn, nếu việc xử lý bằng hydro của phần cắt giữa thô được thực hiện bằng cách điều chỉnh nhiệt độ phản ứng của bình phản ứng xử lý bằng hydro phần cắt giữa 32 sao cho, ví dụ, tỷ lệ chất đồng phân có 18 nguyên tử cacbon nêu trên là 85%, phản ứng crackinh có xu hướng tiến hành dưới dạng phản ứng phụ làm tăng năng suất của phần cắt phân đoạn nhẹ có điểm sôi thấp hơn giới hạn dưới của khoảng điểm sôi của phần cắt phân đoạn dầu gazoin (có điểm sôi, ví dụ, từ 250 đến 360°C) và làm giảm hiệu suất của phần cắt phân đoạn dầu gazoin.

Ngược lại, nhờ có cấu tạo cụ thể nêu trên, chất xúc tác xử lý bằng hydro của sáng chế có thể đạt được cả hoạt tính đồng phân hoá bằng hydro cao và hoạt tính hydrocrackinh được hạn chế, và bằng cách sử dụng chất xúc tác, tỷ lệ chất đồng phân có 18 nguyên tử cacbon cao và hiệu suất cao của phần cắt giữa, cụ thể là, hiệu suất cao của phần cắt phân đoạn dầu gazoin, có thể đồng thời đạt được.

Mặc dù cơ chế tác dụng dưới các đặc điểm như vậy có được bởi chất xúc tác xử lý bằng hydro của sáng chế chưa được làm rõ, các tác giả sáng chế giả định như sau. Tức là, chất xúc tác xử lý bằng hydro có hai chức năng, có nghĩa là, hoạt tính khử hydro-hydro hoá nhờ kim loại hoạt tính và tính axit rắn có được nhờ nền mang xúc tác. Phản ứng đồng phân hoá bằng hydro và phản ứng hydrocrackinh mà là phản ứng phụ được xem xét để tiến hành nhờ hai chức năng này kết hợp cùng nhau. Mặt khác, chất có cacbon-có nguồn gốc từ hợp chất hữu cơ chứa trong chất xúc tác xử lý bằng hydro của sáng chế được xem như làm hạn chế, cụ thể là, tác dụng của vị trí hoạt hoá (vị trí axit) có tính axit rắn trên nền mang xúc tác. Nó có hoạt tính chủ yếu đối với phản ứng crackinh hoặc cả phản ứng crackinh và phản ứng đồng phân hoá và nó có hoạt tính chủ yếu đối với phản ứng đồng phân hoá bằng hydro được giả định là có trong các vị trí axit. Trong chất xúc tác xử lý bằng hydro của

sáng chế, chất có cacbon được chứa với lượng từ 0,05 đến 1% khối lượng tính theo nguyên tử cacbon, và chất có cacbon này được giả định là nhờ tác dụng chọn lọc lên vị trí axit có hoạt tính cho phản ứng crackinh hoặc cả phản ứng crackinh và phản ứng đồng phân hoá mà ức chế hoạt tính này. Như vậy, người ta cho rằng mặc dù chất có cacbon có làm giảm hoạt tính đồng phân hoá-bằng hydro, nhưng mức giảm này là nhỏ, và ngược lại, nó có thể hạn chế đáng kể hoạt tính đối với phản ứng crackinh. Kết quả là, ngay cả khi nhiệt độ phản ứng được gia tăng đến mức sự giảm hoạt tính đồng phân hoá bằng hydro được bù để duy trì tỷ lệ cần thiết của chất đồng phân có 18 nguyên tử cacbon, hiệu suất cao của phần cất phân đoạn dầu gazoin so với chất xúc tác xử lý bằng hydro thông thường có thể thu được bởi vì phản ứng crackinh được kìm hãm hoàn toàn.

Sản phẩm được xả ra từ bình phản ứng xử lý bằng hydro phần cất giữa 32 được đưa vào trong thiết bị tách lỏng-khí 42 mà nhờ đó sản phẩm lỏng (các hydrocacbon lỏng) được tách ra khỏi thành phần khí chứa khí hydro chưa phản ứng và các hydrocacbon dạng khí làm các thành phần chính. Các hydrocacbon lỏng được đưa vào trong thiết bị cất phân đoạn thứ hai 60 ở phía sau của nó, và thành phần khí được tái sử dụng trong phản ứng xử lý bằng hydro.

Naphta thô được xả ra từ đỉnh của thiết bị cất phân đoạn thứ nhất 20 được trộn lẫn với khí hydro qua đường ống 2, được gia nhiệt đến nhiệt độ phản ứng, được nạp vào bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn naphta 30 và được xử lý bằng hydro.

Đối với chất xúc tác xử lý bằng hydro được nạp vào trong bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn naphta 30, chất xúc tác xử lý bằng hydro đã biết có thể được sử dụng, nhưng chất xúc tác xử lý bằng hydro nêu trên của sáng chế có thể được sử dụng. Trong bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn naphta 30, các olefin được chứa trong phần cất phân đoạn naphta thô được chuyển hoá thành các hydrocacbon no bằng cách hydro hoá, và các hợp chất chứa oxy như các rượu được chuyển hoá thành các hydrocacbon, nước, và tương tự bằng cách khử oxy-hydro hoá. Phần cất phân đoạn naphta thô là các hydrocacbon có số nguyên tử cacbon

xấp xỉ 10 hoặc nhỏ hơn, và đặc điểm của nó là hiếm xảy ra đồng phân hoá bằng hydro và hydrocracking.

Trong phần cất phân đoạn naphta thô, các olefin và các hợp chất chứa oxy như các rượu được chứa với nồng độ tương đối cao, và sinh ra nhiều nhiệt phản ứng trong phản ứng xử lý bằng hydro mà chuyển hoá chúng thành các hydrocacbon no. Như vậy, nếu chỉ phần cất phân đoạn naphta thô được đem đi xử lý hydro, có trường hợp mà ở đó nhiệt độ của phần cất phân đoạn naphta tăng lên quá mức trong bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn naphta 30. Do đó, tốt hơn là một phần của phần cất phân đoạn naphta đã được xử lý bằng hydro được xả ra từ bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn naphta 30 được hồi lưu qua đường ống 14 đến đường ống 2 ở phía trước bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn naphta 30, nhờ vậy pha loãng phần cất phân đoạn naphta thô với phần cất phân đoạn naphta đã tinh chế và sau đó đem đi xử lý bằng hydro.

Nhiệt độ phản ứng trong bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn naphta 30 là từ 180 đến 400°C, tốt hơn là 280 đến 350°C, và tốt hơn nữa là 300 đến 340°C. Ở đây, nhiệt độ phản ứng dùng để chỉ nhiệt độ trung bình của tầng chất xúc tác trong bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn naphta 30. Khi nhiệt độ phản ứng bằng hoặc cao hơn nhiệt độ giới hạn dưới, phần cất phân đoạn naphta thô được xử lý bằng hydro một cách hoàn toàn, và khi nhiệt độ phản ứng bằng hoặc thấp hơn nhiệt độ giới hạn trên, sự giảm tuổi thọ của chất xúc tác được ngăn ngừa.

Áp suất (áp suất hydro riêng phần) trong bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn naphta 30 được ưu tiên nằm trong khoảng từ 0,5 đến 12 MPa, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 đến 5 MPa. Khi áp suất bằng 0,5 MPa hoặc cao hơn, phần cất phân đoạn naphta thô được xử lý bằng hydro một cách hoàn toàn, và khi áp suất bằng 12 MPa hoặc thấp hơn, chi phí về trang thiết bị để tăng cường độ bền chịu áp lực của thiết bị có thể được giảm.

Tốc độ không gian theo giờ của chất lỏng (LHSV) trong bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn naphta 30 được ưu tiên là từ 0,1 đến 10 h⁻¹, và tốt hơn nữa là từ 0,3 đến 3,5 h⁻¹. Khi LHSV bằng 0,1 h⁻¹ hoặc cao hơn, dung tích của bình

phản ứng không cần quá lớn, và khi LHSV bằng 10 h^{-1} hoặc thấp hơn, phần cất phân đoạn naphta thô được xử lý bằng hydro một cách hữu hiệu.

Tỷ lệ của khí hydro/dầu trong bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn naphta 30 được ưu tiên là từ 50 đến 1000 NL/L, và tốt hơn nữa là từ 70 đến 800 NL/L. Ở đây, “NL” có nghĩa là công suất hydro (L) ở trạng thái chuẩn (0°C , 101325 Pa). Khi tỷ lệ của khí hydro/dầu là 50 NL/L hoặc cao hơn, phần cất phân đoạn naphta thô được xử lý bằng hydro một cách hoàn toàn, và khi tỷ lệ của khí hydro/dầu là 1000 NL/L hoặc thấp hơn, không nhất thiết phải có thiết bị để nạp một lượng lớn khí hydro, và có thể không làm tăng chi phí vận hành.

Dầu được sản xuất được xả ra từ bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn naphta 30 được tách trong thiết bị tách lỏng-khí 40 thành khí và lỏng để làm thành phần khí chứa khí hydro chưa phản ứng làm thành phần chính và các hydrocacbon lỏng. Thành phần khí được tái sử dụng trong phản ứng xử lý bằng hydro, và các hydrocacbon lỏng được nạp qua đường ống 5 đến thiết bị làm ổn định naphta 50 mà nhờ đó các hydrocacbon dạng khí có 4 nguyên tử cacbon hoặc ít hơn sau đó được loại bỏ khỏi đường ống 8 và phần cất phân đoạn naphta chủ yếu bao gồm các thành phần có từ 5 đến 10 nguyên tử cacbon được lưu trữ trong thùng chứa naphta 70 qua đường ống 9.

Phần cất phân đoạn sáp thô được xả ra từ đáy của thiết bị cất phân đoạn thứ nhất 20 bởi đường ống 4 được trộn lẫn với sáp chưa được crackinh (được mô tả chi tiết dưới đây) được hồi lưu bởi đường ống 13 được nối với đường ống 4 và khí hydro, được gia nhiệt đến nhiệt độ phản ứng, được nạp vào bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn sáp 34 và được hydrocrackinh.

Các ví dụ về chất xúc tác hydrocrackinh được nạp vào trong bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn sáp 34 bao gồm các chất xúc tác trong đó kim loại thuộc Nhóm 8 đến Nhóm 10 trong bảng tuần hoàn dùng làm kim loại hoạt tính được mang bởi nền mang xúc tác bao gồm axit rắn.

Các ví dụ về nền mang xúc tác thích hợp bao gồm các loại chứa các zeolit tinh thể như zeolit-kiểu Y siêu bền (USY), zeolit-kiểu Y, mordenit, và β zeolit, và một hoặc nhiều axit rắn được lựa chọn từ các phức hợp kim loại oxit vô định hình

có tính axit rắn, như silic oxit-nhôm oxit, silic oxit-ziricon oxit, và nhôm oxit-bo oxit. Hơn nữa, đối với nền mang xúc tác, các loại chứa zeolit-kiểu USY, và một hoặc nhiều axit rắn được lựa chọn từ silic oxit-nhôm oxit, nhôm oxit-bo oxit, và silic oxit-ziricon oxit là được ưu tiên hơn, và các loại chứa zeolit-kiểu USY và nhôm oxit-bo oxit và/hoặc silic oxit-nhôm oxit là được ưu tiên hơn nữa.

Cỡ hạt trung bình của zeolit-kiểu USY không bị giới hạn cụ thể, nhưng tốt hơn là không lớn hơn 1,0 μm , và tốt hơn nữa là không lớn hơn 0,5 μm . Ngoài ra, trong zeolit-kiểu USY, được ưu tiên là tỷ lệ mol của silic oxit/nhôm oxit (tỷ lệ mol của silic oxit với nhôm oxit) nằm trong khoảng từ 10 đến 200, và tốt hơn nữa là tỷ lệ mol nằm trong khoảng từ 15 đến 100, và còn tốt hơn nữa là tỷ lệ mol nằm trong khoảng từ 20 đến 60.

Ngoài ra, được ưu tiên là nền mang xúc tác được tạo ra bằng cách chứa từ 0,1 đến 80% khối lượng của zeolit tinh thể và từ 0,1 đến 60% khối lượng của phức hợp kim loại oxit vô định hình có tính axit rắn.

Nền mang xúc tác có thể được tạo ra như sau: nền mang xúc tác bao gồm axit rắn và chất kết dính được đúc, và được nung. Tỷ lệ của axit rắn cần được trộn được ưu tiên là từ 1 đến 70% khối lượng, và tốt hơn nữa là từ 2 đến 60% khối lượng tính theo tổng khối lượng của nền mang xúc tác. Ngoài ra, trong trường hợp mà nền mang xúc tác được tạo ra bằng cách chứa zeolit-kiểu USY, tỷ lệ của zeolit-kiểu USY cần được trộn được ưu tiên là từ 0,1 đến 10% khối lượng, và tốt hơn nữa là từ 0,5 đến 5% khối lượng tính theo tổng khối lượng của nền mang xúc tác. Hơn nữa, trong trường hợp mà nền mang xúc tác được tạo ra bằng cách chứa zeolit-kiểu USY và nhôm oxit-bo oxit, được ưu tiên là tỷ lệ của zeolit-kiểu USY với nhôm oxit-bo oxit cần được trộn (zeolit USY/nhôm oxit-bo oxit) nằm trong khoảng từ 0,03 đến 1 theo tỷ lệ khối lượng. Ngoài ra, trong trường hợp mà nền mang xúc tác được tạo ra bằng cách chứa zeolit-kiểu USY và silic oxit-nhôm oxit, được ưu tiên là tỷ lệ của zeolit-kiểu USY với silic oxit-nhôm oxit cần được trộn (zeolit USY/silic oxit-nhôm oxit) nằm trong khoảng từ 0,03 đến 1 theo tỷ lệ khối lượng.

Chất kết dính không bị giới hạn cụ thể, nhưng nhôm oxit, silic oxit, titan oxit, và magie oxit được ưu tiên, và nhôm oxit được ưu tiên hơn. Lượng của chất kết

dính cần được trộn được ưu tiên là từ 20 đến 98% khối lượng, và tốt hơn nữa là từ 30 đến 96% khối lượng tính theo tổng khối lượng của nền mang xúc tác.

Nhiệt độ nung của nền mang xúc tác tốt hơn là nằm trong khoảng từ 400 đến 550°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 470 đến 530°C, và còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 490 đến 530°C.

Các ví dụ về kim loại thuộc Nhóm 8 đến Nhóm 10 trong bảng tuần hoàn làm kim loại hoạt tính cụ thể bao gồm coban, niken, rodi, paladi, iridi, và platin. Trong số chúng, các kim loại được lựa chọn từ niken, paladi, và platin, tốt hơn là paladi và platin được ưu tiên sử dụng đơn lẻ hoặc kết hợp hai hoặc nhiều loại. Các kim loại này có thể được mang trên nền mang xúc tác nêu trên bằng phương pháp chuẩn như tẩm và trao đổi ion. Lượng của kim loại cần được mang không bị giới hạn cụ thể, nhưng tốt hơn là trong trường hợp mà kim loại này là kim loại không phải các kim loại quý như coban và niken, lượng này nằm trong khoảng từ 2 đến 50% khối lượng dưới dạng oxit kim loại tính theo khối lượng của nền mang xúc tác. Ngoài ra, tốt hơn là trong trường hợp ở đó kim loại này là kim loại quý như platin, paladi, rodi, và iridi, tổng lượng kim loại nằm trong khoảng từ 0,1 đến 3,0% khối lượng tính theo tổng khối lượng của nền mang xúc tác. Trong trường hợp mà hàm lượng của kim loại có hoạt tính hydro hoá nhỏ hơn giá trị giới hạn dưới, phản ứng hydrocracking có xu hướng diễn ra hoàn toàn. Mặt khác, trong trường hợp mà hàm lượng của kim loại có hoạt tính hydro hoá lớn hơn giá trị giới hạn trên, mức phân tán của kim loại có hoạt tính hydro hoá có xu hướng bị giảm dẫn đến làm giảm hoạt tính của chất xúc tác, và giá thành của chất xúc tác bị tăng lên.

Hỗn hợp của phần cát phân đoạn sáp thô và sáp chưa crackinh (sau đây, còn được gọi là "sáp để xử lý") được hydrocracking trong bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn sáp 34 và được chuyển hoá thành thành phần tương ứng với phần cát giữa. Trong trường hợp này, các olefin được chứa trong phân đoạn sáp thô được hydro hoá và được chuyển hoá thành các hydrocacbon parafin, và các hợp chất chứa oxy như các rượu được khử oxy bằng hydro và được chuyển hoá thành các hydrocacbon parafin, nước, và tương tự. Hơn nữa, sự sản xuất các isoparafin bằng cách đồng phân hoá bằng hydro các parafin mạch thẳng góp phần cải thiện

đặc tính chảy nguội dưới dạng nguyên liệu gốc cho dầu nhiên liệu cũng diễn ra. Ngoài ra, một phần của sáp để xử lý trải qua sự hydrocrackinh quá mức, và bị chuyển hoá thành các hydrocacbon tương ứng với phần cất phân đoạn naphta có điểm sôi thấp hơn điểm sôi của các hydrocacbon có khoảng điểm sôi so sánh được với phần cất giữa mong muốn. Ngoài ra, một phần của sáp để xử lý được hydrocrackinh tiếp và chuyển hoá thành các hydrocacbon dạng khí có số nguyên tử cacbon là 4 hoặc nhỏ hơn, như các butan, propan, etan, và metan. Mặt khác, một phần của sáp để xử lý được xả dưới dạng sáp chưa crackinh khỏi bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn sáp 34 mà không được hydrocrackinh đầy đủ.

Trong phản ứng hydrocrackinh sáp để xử lý trong bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn sáp 34, mong muốn là "tỷ lệ crackinh" được xác định bởi công thức (1) dưới đây nằm trong khoảng từ 50 đến 90%, tốt hơn là từ 60 đến 80%.

Tỷ lệ crackinh (%) = $\frac{((\text{khối lượng của các hydrocacbon có điểm sôi cao hơn } 360^{\circ}\text{C trong một đơn vị khối lượng của sáp để xử lý}) - (\text{khối lượng của các hydrocacbon có điểm sôi cao hơn } 360^{\circ}\text{C trong một đơn vị khối lượng của sản phẩm hydrocrackinh})) \times 100}{(\text{khối lượng của các hydrocacbon có điểm sôi cao hơn } 360^{\circ}\text{C trong một đơn vị khối lượng của sáp để xử lý})}$... (1)

Trong trường hợp mà tỷ lệ crackinh thấp hơn 50%, phản ứng hydrocrackinh sáp để xử lý là không đủ để làm giảm tỷ lệ của phần cất phân đoạn có khoảng điểm sôi so sánh được với phần cất giữa tính đối với sản phẩm hydrocrackinh. Mặt khác, trong trường hợp mà tỷ lệ crackinh cao hơn 90%, phản ứng crackinh sáp để xử lý tiến hành quá mức làm tăng việc sản xuất các hydrocacbon có điểm sôi thấp hơn giới hạn dưới trong điểm sôi của phần cất giữa, nhờ vậy làm giảm tỷ lệ của phần cất giữa tính đối với sản phẩm crackinh. Phương pháp chung là trong đó tỷ lệ crackinh được điều chỉnh bởi nhiệt độ phản ứng trong bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn sáp 34.

Cần lưu ý rằng "sáp chưa crackinh" nêu trên dùng để chỉ sáp trong đó phản ứng hydrocrackinh không diễn ra cho đến khi điểm sôi bằng hoặc thấp hơn 360°C trong sáp để xử lý. Sáp chưa crackinh được tách dưới dạng dầu đáy trong thiết bị cất phân đoạn thứ hai 60 được mô tả dưới đây và được hồi lưu vào bình phản ứng

xử lý bằng hydro phân đoạn sáp 34. Ngoài ra, “sản phẩm hydrocrackinh” có nghĩa là tất cả các sản phẩm bao gồm sáp chưa crackinh được xả ra từ bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn sáp 34, trừ khi được quy định khác.

Các ví dụ về nhiệt độ phản ứng trong bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn sáp 34 (nhiệt độ trung bình theo khối lượng của tầng chất xúc tác) có thể nằm trong khoảng từ 180°C đến 400°C, tốt hơn là từ 200°C đến 370°C, tốt hơn nữa là từ 250°C đến 350°C, và tốt hơn nữa là từ 280°C đến 350°C. Nếu nhiệt độ phản ứng cao hơn 400°C, phản ứng hydrocrackinh diễn ra quá mức, và hiệu suất của phần cất giữa mong muốn có xu hướng bị giảm. Hơn nữa, sản phẩm hydrocrackinh bị ngả màu và bị hạn chế sử dụng làm nguyên liệu gốc cho nhiên liệu trong một số trường hợp. Mặt khác, nếu nhiệt độ phản ứng thấp hơn 180°C, phản ứng hydrocrackinh của phần cất phân đoạn sáp không diễn ra hoàn toàn, và hiệu suất của phần cất giữa có xu hướng bị giảm. Hơn nữa, các olefin và các hợp chất chứa oxy như các rượu trong phần cất phân đoạn sáp có xu hướng không được loại bỏ đầy đủ.

Áp suất hydro riêng phần trong bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn sáp 34, ví dụ, nằm trong khoảng từ 0,5 đến 12 MPa, và được ưu tiên là từ 1,0 đến 5,0 MPa.

Tốc độ không gian theo giờ của chất lỏng (LHSV) trong bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn sáp 34, ví dụ, nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10,0 h⁻¹, và được ưu tiên là từ 0,3 đến 3,5 h⁻¹. Tỷ lệ của khí hydro và phần cất phân đoạn sáp (tỷ lệ của khí hydro/dầu) không bị giới hạn cụ thể, nhưng ví dụ nằm trong khoảng từ 50 đến 1000 NL/L, và 70 đến 800 NL/L được ưu tiên. Ở đây, “NL” có nghĩa là công suất hydro (L) ở trạng thái chuẩn (0°C, 101325 Pa). Trong trường hợp mà tỷ lệ của khí hydro/dầu thấp hơn 50 NL/L, phản ứng hydrocrackinh có xu hướng diễn ra đầy đủ; mặt khác, trong trường hợp mà tỷ lệ của khí hydro/dầu cao hơn 1000 NL/L, có xu hướng cần đến nguồn cấp hydro cỡ lớn.

Sản phẩm hydrocrackinh được xả ra từ bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn sáp 34 được tách thành khí và lỏng trong thiết bị tách lỏng-khí 44. Cụ thể là, thành phần khí bao gồm khí hydro chưa phản ứng và khí hydrocacbon gồm

chủ yếu 4 nguyên tử cacbon hoặc ít hơn được tách ra khỏi thành phần lỏng mà là dầu hydrocacbon có sự phân bố số nguyên tử cacbon tương ứng với từ phần cất phân đoạn naphta đến sáp chưa crackinh. Thành phần khí tách ra được tái sử dụng trong phản ứng xử lý bằng hydro. Thành phần lỏng được trộn lẫn với phần cất giữa đã được xử lý bằng hydro được nạp từ bình phản ứng xử lý bằng hydro phần cất giữa 32 qua thiết bị tách lỏng-khí 42, và được nạp vào thiết bị cất phân đoạn thứ hai 60.

Trong thiết bị cất phân đoạn thứ hai 60, các điểm cất được đặt tùy theo dầu hydrocacbon cần được xả, sao cho dầu hỗn hợp của phần cất giữa đã được xử lý bằng hydro được nạp từ bình phản ứng xử lý bằng hydro phần cất giữa 32 và phần cất phân đoạn sáp đã được hydrocrackinh được nạp từ bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn sáp 34 được cất phân đoạn.

Theo sáng chế, các điểm cất được đặt ở 150°C, 250°C, và 360°C. Từ đỉnh của thiết bị cất phân đoạn thứ hai 60, phần cất phân đoạn nhẹ chứa phần cất phân đoạn naphta được xả bởi đường ống 10 và được nạp vào thiết bị làm ổn định naphta 50 mà nhờ đó khí hydrocacbon có 4 nguyên tử cacbon hoặc ít hơn sau đó được loại bỏ để lưu trữ naphta sản phẩm vào trong thùng chứa naphta 70. Từ phần giữa của thiết bị cất phân đoạn thứ hai 60, phần cất phân đoạn dầu hoả được xả bởi đường ống 11 và được trữ trong thùng chứa dầu hoả 72. Từ phần dưới của thiết bị cất phân đoạn thứ hai 60, phần cất phân đoạn dầu gazoin được xả bởi đường ống 12 và được trữ trong thùng chứa dầu gazoin 74. Từ đáy của thiết bị cất phân đoạn thứ hai 60, dầu đáy chứa sáp chưa crackinh làm thành phần chính được xả bởi đường ống 13, được hồi lưu vào đường ống 4, được nạp vào bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn sáp 34 cùng với phần cất phân đoạn sáp thô và lại được hydrocrackinh.

Theo cách này, thu được phần cất phân đoạn dầu gazoin, phần cất phân đoạn dầu hoả, và phần cất phân đoạn naphta.

Quy trình sản xuất dầu hydrocacbon của sáng chế không bị giới hạn ở ví dụ về phương án nêu trên, và các thay đổi, thay thế, bổ sung khác nhau và tương tự có thể được thực hiện mà không vượt quá phạm vi của sáng chế.

Ví dụ, theo phương án nêu trên, phương án được chấp nhận trong đó đầu tổng hợp FT được nạp từ thiết bị phản ứng tổng hợp FT được cắt phân đoạn trong thiết bị cắt phân đoạn thứ nhất 20 thành phần cắt phân đoạn naphta thô, phần cắt giữa thô, và phần cắt phân đoạn sáp thô, nhưng trong quá trình cắt phân đoạn này, phần cắt phân đoạn naphta thô và phần cắt giữa thô có thể thu được dưới dạng một phần cắt phân đoạn dùng làm naphta thô/phần cắt giữa. Sau đó, naphta thô/phần cắt giữa có thể được cho xử lý bằng hydro trong một bình phản ứng xử lý bằng hydro duy nhất được nạp với chất xúc tác xử lý bằng hydro của sáng chế.

Hơn nữa, dầu tổng hợp FT có thể được cắt phân đoạn, mà không được cắt phân đoạn trong thiết bị cắt phân đoạn thứ nhất 20, bằng cách tách khí lỏng ở nhiệt độ trong thiết bị phản ứng tổng hợp FT thành các hydrocacbon lỏng nhẹ bằng cách làm lạnh và hoá lỏng các hydrocacbon nhẹ mà ở trạng thái khí ở nhiệt độ này, và các hydrocacbon lỏng nặng mà ở trạng thái lỏng ở nhiệt độ này. Sau đó, không cần bố trí bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn naphta 30, các hydrocacbon lỏng nhẹ được cho xử lý bằng hydro trong bình phản ứng xử lý bằng hydro phần cắt giữa 32 được nạp với chất xúc tác xử lý bằng hydro của sáng chế, và các hydrocacbon lỏng nặng có thể được cho hydrocrackinh trong bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn sáp 34.

Ngoài ra, theo phương án nêu trên, phương án được chấp nhận trong đó hỗn hợp của phần cắt giữa đã được xử lý bằng hydro được xả ra từ bình phản ứng xử lý bằng hydro phần cắt giữa 32 và sản phẩm hydrocrackinh của phần cắt phân đoạn sáp được xả ra từ bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn sáp 34 được cắt phân đoạn trong thiết bị cắt phân đoạn thứ hai 60, nhưng không giới hạn ở đó, và, ví dụ, phần cắt giữa đã được xử lý bằng hydro được xả ra từ bình phản ứng xử lý bằng hydro phần cắt giữa 32 và sản phẩm hydrocrackinh của phân đoạn sáp được xả ra từ bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn sáp 34 có thể được cắt phân đoạn một cách riêng biệt trong các thiết bị cắt phân đoạn tương ứng.

Hơn nữa, theo phương án nêu trên, phần cắt phân đoạn naphta, phần cắt phân đoạn dầu hoả, và phần cắt phân đoạn dầu gazoin thu được dưới dạng các sản

phẩm, nhưng phần cất phân đoạn dầu hoả và phần cất phân đoạn dầu gazoin có thể thu được dưới dạng một phần cất phân đoạn (phần cất giữa).

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn bởi các ví dụ, nhưng không bị giới hạn ở các ví dụ dưới đây.

Ví dụ 1

Điều chế chất xúc tác xử lý bằng hydro

Nước được bổ sung vào hỗn hợp chứa 60% khối lượng silic oxit-ziricon oxit dạng bột (tỷ lệ mol của silic oxit/ziricon oxit (tỷ lệ mol của silic oxit với ziricon oxit): 7) và 40% khối lượng của nhôm oxit dạng bột và được ngào trộn thành dạng sét, và tinh bột được trộn vào đó dưới dạng chất phụ gia đúc ở tỷ lệ 5% khối lượng tính theo tổng khối lượng của silic oxit-ziricon oxit và nhôm oxit và được ngào trộn tiếp để chuẩn bị hỗn hợp được ngào trộn. Hỗn hợp được ngào trộn này được đúc bằng cách đúc ép đùn thành hình trụ có đường kính khoảng 1,5 mm và chiều dài khoảng 3 mm. Vật đúc thu được được sấy khô ở 120°C trong 3 giờ và được nung tiếp trong không khí ở 450°C trong 3 giờ để thu được nền mang xúc tác. Kết quả đo hàm lượng của cặn chứa nguyên tử cacbon-thu được từ tinh bột được chứa trong nền mang xúc tác này nhờ sử dụng thiết bị phân tích cacbon/lưu huỳnh EMIA-920V được sản xuất bởi Horiba, Ltd., là 1,1% khối lượng trên khối lượng của nền mang xúc tác.

Nền mang xúc tác này được tẩm bởi phương pháp thấm ướt tới hạn với dung dịch trong nước của diclotetraamin platin (II) để thành 0,8% khối lượng đối với nguyên tử platin trên khối lượng của nền mang xúc tác và được sấy khô tiếp ở 120°C trong 3 giờ để thu được tiền chất xúc tác.

Tiếp theo, tiền chất xúc tác thu được ở trên được nung. Tiền chất xúc tác được nạp vào lò nung nóng, được nung nóng đến 300°C trong môi trường không khí, sau đó được nung nóng ở tốc độ nung nóng 10°C/giờ giữa khoảng 300 và 400°C, và sau đó được nung ở 500°C trong 1 giờ để thu được chất xúc tác xử lý bằng hydro. Kết quả định lượng chất có cacbon trong chất xúc tác xử lý bằng

hydro thu được nhờ sử dụng thiết bị phân tích cacbon/lưu huỳnh nêu trên, là 0,06% khối lượng tính theo nguyên tử cacbon tính theo khối lượng của chất xúc tác.

Sản xuất dầu hydrocacbon

Chất xúc tác xử lý bằng hydro thu được ở trên được nạp vào trong thiết bị phản ứng dòng chảy tầng cố định, và được khử trong dòng hydro ở 340°C trong 4 giờ để được hoạt hoá.

Tiếp theo, dầu tổng hợp FT thu được bởi phản ứng tổng hợp FT được cất phân đoạn trong thiết bị cất phân đoạn để thu được, đối với dầu nguyên liệu thô, dầu hydrocacbon (có từ 11 đến 21 nguyên tử cacbon) trong phần cất giữa có điểm sôi nằm trong khoảng từ 150 đến 360°C. Kết quả phân tích dầu nguyên liệu thô này là, parafin mạch thẳng chứa 3,6% khối lượng của các olefin và 4,0% khối lượng của các hợp chất chứa oxy.

Dầu thô được nạp cùng với khí hydro vào thiết bị phản ứng dòng chảy tầng cố định được nạp với chất xúc tác xử lý bằng hydro để thực hiện xử lý bằng hydro (phản ứng xử lý bằng hydro và phản ứng đồng phân hoá bằng hydro). Các điều kiện phản ứng được đặt ở áp suất phản ứng (áp suất của khí hydro) là 3,0 MPa, LHSV là 2,0 h⁻¹, và tỷ lệ của hydro/dầu là 340 NL/L. Ngoài ra, các octadecan (C₁₈) trong sản phẩm được phân tích bằng sắc ký khí, tỷ lệ của các octadecan có mạch nhánh (các isooctadecan) trên tất cả các octadecan ($100 \times$ khối lượng của các isooctadecan/khối lượng của tất cả các octadecan; tỷ lệ chất đồng phân có 18 nguyên tử cacbon) được tính toán, và nhiệt độ phản ứng được xác định sao cho tỷ lệ chất đồng phân có 18 nguyên tử cacbon này trở thành 85%. Nhiệt độ phản ứng là 336°C.

Sản phẩm được xả ra từ bình phản ứng được làm mát đến khoảng 35°C nhờ bộ trao đổi nhiệt và được tách thành thành phần khí và thành phần lỏng nhờ thiết bị tách lỏng-khí, và thành phần lỏng (dầu hydrocacbon) được nạp vào thiết bị cất phân đoạn và được cất phân đoạn với điểm cất là 250°C để thu được phần cất phân đoạn có điểm sôi bằng 250°C hoặc cao hơn dùng làm phần cất phân đoạn dầu gazoin. Sau đó, hiệu suất của phần cất phân đoạn dầu gazoin được tính toán từ tỷ lệ của tốc độ dòng của phần cất phân đoạn dầu gazoin được xả ra từ thiết bị cất phân

đoạn trên tốc độ dòng khối lượng của dầu nguyên liệu thô được nạp. Hiệu suất của phần cất phân đoạn dầu gazoin là 43% khối lượng. Hầu như không có các olefin cũng như không có các hợp chất chứa oxy được chứa trong các hydrocacbon lỏng đã được tách bởi thiết bị tách lỏng-khí. Các kết quả được thể hiện trên Bảng 1.

Ví dụ 2

Điều chế chất xúc tác xử lý bằng hydro

Chất xúc tác xử lý bằng hydro thu được theo cách giống như trong Ví dụ 1, chỉ khác là thời gian nung ở 500°C được đặt đến 0,5 giờ trong khi nung tiền chất xúc tác. Hàm lượng của chất có cacbon trong chất xúc tác xử lý bằng hydro là 0,3% khối lượng tính theo nguyên tử cacbon.

Sản xuất dầu hydrocacbon

Việc xử lý bằng hydro phần cất giữa thu được từ dầu tổng hợp FT được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1 nhờ sử dụng chất xúc tác xử lý bằng hydro thu được ở trên. Nhiệt độ phản ứng tại đó tỷ lệ chất đồng phân có 18 nguyên tử cacbon đạt đến 85% là 338°C, và hiệu suất của phần cất phân đoạn dầu gazoin là 44% khối lượng. Ngoài ra, hầu như không có các olefin cũng như không có các hợp chất chứa oxy được chứa trong các hydrocacbon lỏng đã được tách bởi thiết bị tách lỏng-khí. Các kết quả được thể hiện trên Bảng 1.

Ví dụ 3

Điều chế chất xúc tác xử lý bằng hydro

Tiền chất xúc tác được chuẩn bị theo cách giống như trong Ví dụ 1. Tiền chất xúc tác này được nạp vào lò nung nóng, được nung nóng đến 300°C, sau đó được nung nóng ở tốc độ nung nóng 10°C/giờ giữa 300 và 400°C, và sau đó được nung ở 480°C trong 0,5 giờ để thu được chất xúc tác xử lý bằng hydro. Hàm lượng của chất có cacbon trong chất xúc tác xử lý bằng hydro là 0,8% khối lượng tính theo nguyên tử cacbon.

Sản xuất dầu hydrocacbon

Việc xử lý bằng hydro phần cất giữa thu được từ dầu tổng hợp FT được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1 nhờ sử dụng chất xúc tác xử lý bằng hydro thu được ở trên. Nhiệt độ phản ứng tại đó tỷ lệ chất đồng phân có 18 nguyên tử

cacbon đạt đến 85% là 339°C, và hiệu suất của phần cất phân đoạn dầu gazoin là 44% khối lượng. Ngoài ra, hầu như không có các olefin cũng như không có các hợp chất chứa oxy được chứa trong các hydrocacbon lỏng đã được tách bởi thiết bị tách lỏng-khí. Các kết quả được thể hiện trên Bảng 1.

Ví dụ 4

Điều chế chất xúc tác xử lý bằng hydro

Hỗn hợp ngào trộn được chuẩn bị từ silic oxit-ziricon oxit, nhôm oxit, nước, và tinh bột theo cách giống như trong Ví dụ 1, và hỗn hợp ngào trộn này được đúc và được sấy khô để thu được vật đúc. Vật đúc này được nung trong không khí ở 550°C trong 3 giờ để thu được nền mang xúc tác. Kết quả đo hàm lượng của cặn chứa nguyên tử cacbon-thu được từ tinh bột được chứa trong nền mang xúc tác này theo cách giống như trong Ví dụ 1, nguyên tử cacbon không được phát hiện (hàm lượng đối với nguyên tử cacbon là 0,02% khối lượng hoặc nhỏ hơn).

Diplotetraamin platin (II) được mang bởi nền mang xúc tác thu được như vậy theo cách giống như trong Ví dụ 1 và được sấy khô để thu được tiền chất xúc tác. Tiền chất xúc tác này được nung ở 500°C trong 1 giờ để thu chất xúc tác (được gọi là “chất xúc tác sơ cấp”).

Tiếp theo, chất xúc tác sơ cấp này được nhúng trong phần cất phân đoạn dầu gazoin thu được bằng cách xử lý bằng hydro phần cất giữa thu được bằng cách cất phân đoạn dầu tổng hợp FT trong Ví dụ 1. Sau đó, chất xúc tác sơ cấp được lấy ra khỏi phần cất phân đoạn dầu gazoin, và việc xử lý khử dầu được thực hiện trong dòng nitơ ở 300°C trong 3 giờ.

Tiếp theo, chất xúc tác sơ cấp sau khi xử lý khử dầu được nạp vào lò nung nóng, được nung nóng đến 300°C trong môi trường không khí, sau đó được nung nóng ở tốc độ nung nóng 10°C/giờ giữa 300 và 400°C, và sau đó được nung ở 450°C trong 2 giờ để thu được chất xúc tác xử lý bằng hydro. Hàm lượng của chất có cacbon trong chất xúc tác xử lý bằng hydro này là 0,08% khối lượng tính theo nguyên tử cacbon.

Sản xuất dầu hydrocacbon

Việc xử lý bằng hydro phần cất giữa thu được từ dầu tổng hợp FT được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1 nhờ sử dụng chất xúc tác xử lý bằng hydro thu được ở trên. Nhiệt độ phản ứng tại đó tỷ lệ chất đồng phân có 18 nguyên tử cacbon đạt đến 85% là 337°C, và hiệu suất của phần cất phân đoạn dầu gazoin là 44% khối lượng. Ngoài ra, hầu như không có các olefin cũng như không có các hợp chất chứa oxy được chứa trong các hydrocacbon lỏng đã được tách bởi thiết bị tách lỏng-khí. Các kết quả được thể hiện trên Bảng 2.

Ví dụ 5

Điều chế chất xúc tác xử lý bằng hydro

Chất xúc tác xử lý bằng hydro thu được theo cách giống như trong Ví dụ 4 chỉ khác là thời gian nung ở 450°C được đặt đến 0,8 giờ trong khi nung chất xúc tác sơ cấp được nhúng trong phần cất phân đoạn dầu gazoin và được cho xử lý loại dầu. Hàm lượng của chất có cacbon trong chất xúc tác xử lý bằng hydro này là 0,4% khối lượng tính theo nguyên tử cacbon.

Sản xuất dầu hydrocacbon

Việc xử lý bằng hydro phần cất giữa thu được từ dầu tổng hợp FT được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1 nhờ sử dụng chất xúc tác xử lý bằng hydro thu được ở trên. Nhiệt độ phản ứng tại đó tỷ lệ chất đồng phân có 18 nguyên tử cacbon đạt đến 85% là 339°C, và hiệu suất của phần cất phân đoạn dầu gazoin là 45% khối lượng. Ngoài ra, hầu như không có các olefin cũng như không có các hợp chất chứa oxy được chứa trong các hydrocacbon lỏng đã được tách bởi thiết bị tách lỏng-khí. Các kết quả được thể hiện trên Bảng 2.

Ví dụ so sánh 1

Điều chế chất xúc tác xử lý bằng hydro

Tiền chất xúc tác được chuẩn bị theo cách giống như trong Ví dụ 1. Tiền chất xúc tác này được nạp vào lò nung nóng, được nung nóng đến 300°C trong môi trường không khí, sau đó được nung nóng ở tốc độ nung nóng 10°C/giờ nằm trong khoảng từ 300 đến 400°C, và sau đó được nung ở 600°C trong 0,5 giờ để thu được chất xúc tác xử lý bằng hydro. Hàm lượng của chất có cacbon trong chất xúc tác xử lý bằng hydro này là 0,03% khối lượng tính theo nguyên tử cacbon.

Sản xuất dầu hydrocacbon

Việc xử lý bằng hydro phần cất giữa thu được từ dầu tổng hợp FT được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1 nhờ sử dụng chất xúc tác xử lý bằng hydro thu được ở trên. Nhiệt độ phản ứng tại đó tỷ lệ chất đồng phân có 18 nguyên tử cacbon đạt đến 85% là 334°C, và hiệu suất của phần cất phân đoạn dầu gazoin là 41% khối lượng. Ngoài ra, hầu như không có các olefin cũng như không có các hợp chất chứa oxy được chứa trong các hydrocacbon lỏng đã được tách bởi thiết bị tách lỏng-khí. Các kết quả được thể hiện trên Bảng 1.

Ví dụ so sánh 2

Điều chế chất xúc tác xử lý bằng hydro

Chất xúc tác xử lý bằng hydro thu được bởi công đoạn tương tự như trong Ví dụ 4, chỉ khác là việc nung chất xúc tác sơ cấp được nhúng trong phần cất phân đoạn dầu gazoin và được cho xử lý loại dầu được thực hiện ở 470°C trong 2 giờ sau khi nung nóng. Hàm lượng của chất có cacbon trong chất xúc tác xử lý bằng hydro này là 0,03% khối lượng tính theo nguyên tử cacbon.

Sản xuất dầu hydrocacbon

Việc xử lý bằng hydro phần cất giữa thu được từ dầu tổng hợp FT được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1 nhờ sử dụng chất xúc tác xử lý bằng hydro thu được ở trên. Nhiệt độ phản ứng tại đó tỷ lệ chất đồng phân có 18 nguyên tử cacbon đạt đến 85% là 334°C, và hiệu suất của phần cất phân đoạn dầu gazoin là 41% khối lượng. Ngoài ra, hầu như không có các olefin cũng như không có các hợp chất chứa oxy được chứa trong các hydrocacbon lỏng đã được tách bởi thiết bị tách lỏng-khí. Các kết quả được thể hiện trên Bảng 2.

Ví dụ so sánh 3

Điều chế chất xúc tác xử lý bằng hydro

Chất xúc tác xử lý bằng hydro thu được bởi công đoạn tương tự như trong Ví dụ 4, chỉ khác là việc nung chất xúc tác sơ cấp được nhúng trong phần cất phân đoạn dầu gazoin và được cho xử lý loại dầu được thực hiện ở 450°C trong 0,5 giờ sau khi nung nóng. Hàm lượng của chất có cacbon trong chất xúc tác xử lý bằng hydro này là 1,5% khối lượng tính theo nguyên tử cacbon.

Sản xuất dầu hydrocacbon

Việc xử lý bằng hydro phần cất giữa thu được từ dầu tổng hợp FT được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1 nhờ sử dụng chất xúc tác xử lý bằng hydro thu được ở trên. Nhiệt độ phản ứng tại đó tỷ lệ chất đồng phân có 18 nguyên tử cacbon đạt đến 85% là 341°C, và hiệu suất của phần cất phân đoạn dầu gazoin là 43% khối lượng. Ngoài ra, hầu như không có các olefin cũng như không có các hợp chất chứa oxy được chứa trong các hydrocacbon lỏng đã được tách bởi thiết bị tách lỏng-khí. Các kết quả được thể hiện trên Bảng 2.

Bảng 1

	Ví dụ 1	Ví dụ 2	Ví dụ 3	Ví dụ so sánh 1
Nhiệt độ nung tiền chất xúc tác (°C)	500	500	480	600
Thời gian nung tiền chất xúc tác (giờ)	1	0,5	0,5	0,5
Hàm lượng chất có cacbon (% khối lượng)	0,06	0,3	0,8	0,03
Nhiệt độ phản ứng tại đó tỷ lệ chất đồng phân có 18 nguyên tử cacbon đạt đến 85% (°C)	336	338	339	334
Hiệu suất của phần cất phân đoạn dầu gazoin (% khối lượng)	43	44	44	41

Bảng 2

	Ví dụ 4	Ví dụ 5	Ví dụ so sánh 2	Ví dụ so sánh 3
Nhiệt độ nung của chất xúc tác sơ cấp đã khử dầu/được nhúng dầu gazoin (°C)	450	450	470	450
Thời gian nung của chất xúc tác sơ cấp đã khử dầu/được nhúng dầu gazoin (giờ)	2	0,8	2	0,5
Hàm lượng chất có cacbon (% khối lượng)	0,08	0,4	0,03	1,5
Nhiệt độ phản ứng tại đó tỷ lệ chất đồng phân có 18 nguyên tử cacbon trở thành 85% (°C)	337	339	334	341
Hiệu suất của phần cất phân đoạn dầu gazoin (% khối lượng)	44	45	41	43

Từ các kết quả trên Bảng 1 và Bảng 2, thấy rằng nhờ có các chất xúc tác xử lý bằng hydro của các ví dụ trong đó hàm lượng của chất có cacbon là từ 0,05 đến 1% khối lượng, có thể thu được phần cất phân đoạn dầu gazoin với hiệu suất cao so với các chất xúc tác xử lý bằng hydro trong đó hàm lượng của chất có cacbon nhỏ hơn 0,05% khối lượng ở cùng tỷ lệ chất đồng phân có 18 nguyên tử cacbon. Ngoài ra, trong chất xúc tác xử lý bằng hydro trong đó hàm lượng của chất có cacbon lớn hơn 1% khối lượng, có thể thu được dầu gazoin với hiệu suất tương đối cao ở cùng tỷ lệ chất đồng phân có 18 nguyên tử cacbon, nhưng nhiệt độ phản ứng để thu được cùng tỷ lệ chất đồng phân có 18 nguyên tử cacbon là cao và điều này trở thành vấn đề khi xét về tuổi thọ của chất xúc tác.

Khả năng ứng dụng công nghiệp

Theo sáng chế, có thể tạo ra chất xúc tác xử lý bằng hydro có hoạt tính đồng phân hoá bằng hydro cao và hoạt tính crackinh được hạn chế và có khả năng thu được phần cất giữa có đặc tính chảy nguội tuyệt vời với hiệu suất cao, và quy trình sản xuất dầu hydrocacbon sử dụng chất xúc tác xử lý bằng hydro. Bằng cách đó có thể thu được phần cất giữa giàu hydrocacbon béo mạch nhánh và có đặc tính chảy nguội tuyệt vời với hiệu suất cao từ dầu nguyên liệu thô giàu các hydrocacbon béo mạch thẳng.

Danh mục các số chỉ dẫn

20... Thiết bị cất phân đoạn thứ nhất, 30... Bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn naphta, 32... Bình phản ứng xử lý bằng hydro phần cất giữa, 34... Bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn sáp, 60... Thiết bị cất phân đoạn thứ hai, 100... Thiết bị sản xuất dầu hydrocacbon.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất dầu hydrocacbon, bao gồm bước:

hoạt hóa chất xúc tác xử lý hydro chưa hoạt hóa, chất xúc tác xử lý hydro chưa hoạt hóa này chứa:

nền mang xúc tác gồm phức hợp oxit kim loại vô định hình có tính axit rắn và platin làm kim loại hoạt tính được mang bởi nền mang xúc tác,

trong đó phức hợp oxit kim loại vô định hình là ít nhất một phức chất được chọn từ silic oxit-ziricon oxit, silic oxit-nhôm oxit, và nhôm oxit-bo oxit,

trong đó chất xúc tác xử lý hydro chưa hoạt hóa chứa chất có cacbon chứa nguyên tử cacbon, và

hàm lượng của chất có cacbon trong chất xúc tác xử lý hydro chưa hoạt hóa nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1% khối lượng tính theo nguyên tử cacbon, và

cho dầu thô chứa hydrocacbon béo mạch thẳng có điểm sôi từ 25 đến 360°C với lượng 80% khối lượng hoặc nhiều hơn và chứa hydrocacbon béo mạch thẳng có điểm sôi từ 150 đến 360°C với lượng 20% khối lượng hoặc nhiều hơn, tiếp xúc với chất xúc tác xử lý hydro được hoạt hóa với sự có mặt của hydro phân tử.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó dầu thô chứa hợp chất chứa oxy.

3. Chất xúc tác xử lý hydro bao gồm nền mang xúc tác chứa phức hợp oxit kim loại vô định hình có tính axit rắn, và platin làm kim loại hoạt tính được mang bởi nền mang xúc tác,

trong đó phức hợp oxit kim loại vô định hình là ít nhất một phức chất được chọn từ silic oxit-ziricon oxit, silic oxit-nhôm oxit, và nhôm oxit-bo oxit,

trong đó chất xúc tác xử lý hydro chứa chất có cacbon chứa nguyên tử cacbon, và hàm lượng của chất có cacbon trong chất xúc tác xử lý hydro nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1% khối lượng tính theo nguyên tử cacbon, và

trong đó tiền chất xúc tác của chất xúc tác xử lý hydro được gia nhiệt đến nhiệt độ nung được thiết lập, và từ nhiệt độ khoảng 250°C đến khoảng 400°C, tốc độ gia nhiệt là từ 1 đến 50°C/giờ để ngăn chặn sự xảy ra phản ứng oxy hóa nhanh.

4. Chất xúc tác xử lý hydro theo điểm 3, trong đó chất có cacbon thu được từ chất phụ gia đúc bao gồm xenluloza kết tinh, metylxenluloza, carboxymetylxenluloza, hydroxyetylxenluloza, rượu polyvinyl, tinh bột hoặc lignin.

Fig.1