



(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)



1-0029151

(51)⁷ B01J 29/12; C10G 47/18

(13) B

(21) 1-2013-03269

(22) 26/03/2012

(86) PCT/JP2012/057766 26/03/2012

(87) WO 2012/133318 A1 04/10/2012

(30) 2011-080578 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)

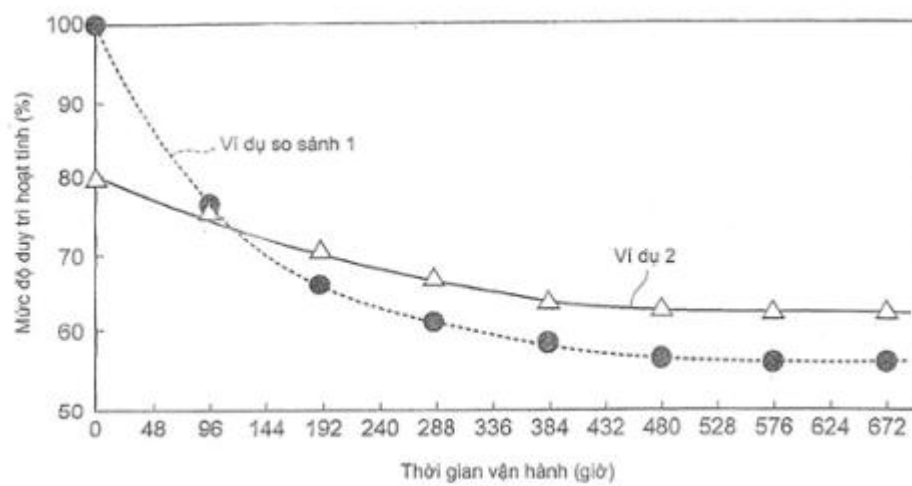
Osaki Center Building, 1-5-1, Osaki, Shinagawa-ku, Tokyo 141-8604 Japan

(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 HYDROCRACKINH VÀ QUY TRÌNH SẢN XUẤT DẦU
HYDROCACBON

(57) Sáng chế đề cập đến chất xúc tác hydrocrackinh là chất xúc tác hydrocrackinh bao gồm nền mang xúc tác bao gồm zeolit và kim loại oxit phức hợp 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 hydrocrackinh chứa chất có cacbon bao gồm nguyên tử cacbon, và hàm lượng của chất có cacbon trong chất xúc tác hydrocrackinh 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 hydrocrackinh và quy trình sản xuất dầu hydrocacbon nhờ sử dụng chất xúc tác hydrocrackinh này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Gần đây, từ quan điểm nâng cao ý thức về môi trường, 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 đã và đang được yêu cầu. Từ quan điểm như vậy, đối với kỹ thuật mà có thể sản xuất nguyên liệu gốc cho dầu nhiên liệu mà hầu như không chứa lưu huỳnh cũng như các hydrocacbon thơm và giàu các hydrocacbon béo, cụ thể là, nguyên liệu gốc cho dầu hoả và dầu gazoin, kỹ thuật đã tạo được sự chú ý là kỹ thuật mà 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 reforminh, 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 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 mức phân bố số nguyên tử cacbon lớn làm thành phần chính. Phần cắt phân đoạn naphta, phần chưng cất 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.

Các hydrocacbon có thể thu được có khoảng điểm sôi so sánh được với phần cắt giữa bằng cách hydrocrackinh phần cắt phân đoạn sáp được chứa trong một lượng đáng kể kết hợp với phần cắt giữa trong dầu tổng hợp FT, và phần cắt giữa

hữu hiệu có thể thu được với hiệu suất cao từ dầu tổng hợp FT nhờ sử dụng phương pháp này.

Trong phản ứng hydrocracking dầu nguyên liệu thô hydrocacbon chứa phần cát phân đoạn sáp nêu trên, cần phải tăng tốc độ cracking của phần cát phân đoạn sáp, để nâng cao hiệu suất của phần cát giữa; mặt khác, có vấn đề là nếu tốc độ cracking tăng lên, việc sản xuất phần cát phân đoạn nhẹ góp phần vào sự hydrocracking quá mức tăng lên và hiệu suất của phần cát giữa lại giảm. Như vậy, đối với chất xúc tác hydrocracking được sử dụng trong phản ứng hydrocracking dầu nguyên liệu thô hydrocacbon chứa phần cát phân đoạn sáp, cần phải có hoạt tính hydrocracking cao và phải hạn chế sự tạo thành phần cát phân đoạn nhẹ góp phần vào việc hydrocracking quá mức và tạo ra phần cát giữa với độ chọn lọc cao. Đối với chất xúc tác hydrocracking như vậy, chất xúc tác bao gồm nền mang xúc tác bao gồm zeolit và kim loại oxit phức hợp vô định hình có tính axit rắn và 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 là đã biết (xem các tài liệu sáng chế 2 và 3, chẳng hạn).

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 2005-279382

[Tài liệu sáng chế 3] Công bố đơn yêu cầu cấp Bằng độc quyền sáng chế Nhật Bản số 2007-204506

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề kỹ thuật

Tuy nhiên, trong phản ứng hydrocracking phần cát phân đoạn sáp, chất xúc tác hydrocracking thông thường nêu trên thể hiện hoạt tính hydrocracking cao trong giai đoạn đầu sau khi bắt đầu vận hành, nhưng mức độ giảm hoạt tính

hydrocrackinh trở nên lớn hơn theo thời gian vận hành và độ chọn lọc của phần cắt giữa cũng giảm theo đó. Kết quả là, hiệu suất của phần cắt giữa không thoả mãn cái gọi là "pha ổn định của chất xúc tác" sau khi kết thúc giai đoạn đầu vận hành trong khi suốt thời gia ở đó sự dao động lớn (giảm) về hoạt tính xảy ra. Tuổi thọ của chất xúc tác hydrocrackinh bị rút ngắn ngay cả khi nhiệt độ phản ứng tăng lên để bù vào tốc độ crackinh giảm, và do đó, mong muốn là các đặc tính của chất xúc tác hydrocrackinh trong pha ổn định được cải thiện để nhờ vậy thu được nhiều phần cắt giữa hơn trong khoảng thời gian dài. Tuy nhiên, chưa có các nghiên cứu đầy đủ liên quan đến phương pháp như vậy.

Sáng chế đã được thực hiện khi xem xét các tình huống như vậy, và mục đích của sáng chế là đề xuất chất xúc tác hydrocrackinh mà có khả năng thu được phần cắt giữa với hiệu suất cao ngay cả trong pha ổn định của chất xúc tác trong phản ứng hydrocrackinh của dầu nguyên liệu thô hydrocacbon chứa phần cắt phân đoạn sáp được dự định để sản xuất phần cắt giữa, và quy trình sản xuất dầu hydrocacbon sử dụng chất xúc tác hydrocrackinh này.

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 hydrocrackinh cụ thể chứa chất có cacbon-thu được từ hợp chất hữu cơ với lượng cụ thể có đủ hoạt tính để hydrocrackinh ở mức vừa phải cho các hydrocacbon trong phần cắt phân đoạn sáp với hoạt tính hydrocrackinh quá mức được ngăn chặn, và có thể tiếp tục gia tăng hiệu suất của phần cắt giữa, trong đó các đặc tính nêu trên được duy trì ngay cả trong pha ổn định của chất xúc tác, và sáng chế được hoàn thành trên cơ sở phát hiện này.

Cụ thể là, sáng chế đề cập đến chất xúc tác hydrocrackinh bao gồm nền mang xúc tác bao gồm zeolit và kim loại oxit phức hợp 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 hydrocrackinh chứa chất có cacbon bao gồm nguyên tử cacbon, và hàm lượng

của chất có cacbon trong chất xúc tác hydrocrackinh nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1% khối lượng tính theo nguyên tử cacbon.

Nhờ chất xúc tác hydrocrackinh của sáng chế có cấu tạo nêu trên, có thể duy trì được đủ độ chọn lọc của phân cắt giữa ngay cả trong pha ổn định của chất xúc tác trong phản ứng hydrocrackinh của dầu nguyên liệu thô hydrocacbon chứa phân cắt phân đoạn sáp và phân cắt giữa có thể thu được với hiệu suất cao trong khoảng thời gian dài.

Tốt hơn là, trong chất xúc tác hydrocrackinh theo sáng chế, zeolit là zeolit-loại Y siêu bền. Trong trường hợp sử dụng chất xúc tác hydrocrackinh này trong phản ứng hydrocrackinh của dầu nguyên liệu thô hydrocacbon trong đó có chứa phân cắt phân đoạn sáp, có thể thu được phân cắt giữa với hiệu suất cao hơn.

Ngoài ra, tốt hơn là, trong chất xúc tác hydrocrackinh theo sáng chế, kim loại oxit phức hợp vô định hình là ít nhất một hợp chất được lựa chọn từ nhóm bao gồm silic oxit-nhôm oxit, nhôm oxit-bo oxit, và silic oxit-ziricon oxit. Trong trường hợp sử dụng chất xúc tác hydrocrackinh này trong phản ứng hydrocrackinh dầu nguyên liệu thô hydrocacbon trong đó phân cắt phân đoạn sáp được chứa, phân cắt giữa có thể thu được với hiệu suất cao hơn.

Ngoài ra, tốt hơn là, trong chất xúc tác hydrocrackinh của sáng chế, kim loại hoạt tính là platin. Trong trường hợp sử dụng chất xúc tác hydrocrackinh này trong phản ứng hydrocrackinh dầu nguyên liệu thô hydrocacbon trong đó phân cắt phân đoạn sáp được chứa, phân cắt giữa có thể thu được với hiệu suất cao hơn.

Sáng chế cũng đề xuất quy trình sản xuất dầu hydrocacbon, bao gồm bước cho dầu thô chứa 70% khối lượng hoặc nhiều hơn của hydrocacbon béo mạch thẳng có điểm sôi cao hơn 360°C, tiếp xúc với chất xúc tác hydrocrackinh nêu trên của sáng chế với sự có mặt của hydro phân tử.

Theo quy trình sản xuất dầu hydrocacbon theo sáng chế, có thể thu được phân cắt giữa với hiệu suất cao trong khoảng thời gian dài từ dầu nguyên liệu thô nêu trên bằng cách sử dụng chất xúc tác hydrocrackinh theo sáng chế.

Tốt hơn là, trong quy trình sản xuất dầu hydrocacbon theo sáng chế, dầu thô là dầu tổng hợp thu được bởi 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, phần cất giữa có thể thu được với hiệu suất cao mà không chứa lưu huỳnh cũng như các hydrocacbon thơm.

Hiệu quả của sáng chế

Theo sáng chế, phần cất giữa có thể thu được với hiệu suất cao từ dầu nguyên liệu thô hydrocacbon chứa phần cất phân đoạn sáp.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

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

FIG.2 là đồ thị thể hiện xu hướng hoạt tính của các chất xúc tác hydrocrackinh của Ví dụ 2 và Ví dụ so sánh 1 theo thời gian trong phản ứng hydrocrackinh của phần cất phân đoạn sáp.

Mô tả chi tiết sáng chế

Trước hết, chất xúc tác hydrocrackinh theo một phương án ưu tiên của sáng chế sẽ được mô tả.

Chất xúc tác hydrocrackinh của sáng chế là chất xúc tác hydrocrackinh bao gồm nền mang xúc tác bao gồm zeolit và kim loại oxit phức hợp 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 hydrocrackinh chứa chất có cacbon bao gồm nguyên tử cacbon, và hàm lượng của chất có cacbon trong chất xúc tác hydrocrackinh nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1% khối lượng tính theo nguyên tử cacbon. Hàm lượng này của chất có cacbon trong chất xúc tác hydrocrackinh là giá trị tính theo tổng khối lượng của chất xúc tác.

Nền mang xúc tác mà cấu thành chất xúc tác hydrocrackinh của sáng chế chứa zeolit. Đối với zeolit này, zeolit-loại Y siêu bền (zeolit USY), zeolit-loại Y,

mordenit, và β zeolit, và tương tự được ưu tiên. Trong số đó, zeolit USY được đặc biệt ưu tiên.

Cỡ hạt trung bình của zeolit 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 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.

Nền mang xúc tác chứa kim loại oxit phức hợp vô định hình có tính axit rắn. Kim loại oxit phức hợp vô định hình này bao gồm hỗn hợp của 2 hoặc 3 hoặc nhiều kim loại được lựa chọn từ kim loại oxit như nhôm oxit, silic oxit, titan oxit, zircon oxit, bo oxit, và magie oxit. Các ví dụ cụ thể về kim loại oxit phức hợp vô định hình có tính axit rắn bao gồm silic oxit-nhôm oxit, silic oxit-zircon oxit, nhôm oxit-bo oxit, nhôm oxit-zircon oxit, silic oxit-titan oxit, và silic oxit-magie oxit. Trong số đó, silic oxit-nhôm oxit, nhôm oxit-bo oxit, và silic oxit-zircon oxit được ưu tiên, và silic oxit-nhôm oxit và nhôm oxit-bo oxit được ưu tiên hơn.

Về nền mang xúc tác, các loại chứa zeolit USY, và một hoặc nhiều loại được lựa chọn từ silic oxit-nhôm oxit, nhôm oxit-bo oxit, và silic oxit-zircon oxit là được ưu tiên, và các loại chứa zeolit USY và silic oxit-nhôm oxit và/hoặc nhôm oxit-bo oxit là được ưu tiên hơn.

Hơn nữa, được ưu tiên là nền mang xúc tác được cấu thành bằng cách chứa 0,1 đến 20% khối lượng của zeolit và 10 đến 99,5% khối lượng của kim loại oxit phức hợp vô định hình có tính axit rắn.

Hơn nữa, trong trường hợp mà nền mang xúc tác được tạo ra bằng cách chứa zeolit USY, tỷ lệ của zeolit USY cần được trộn được ưu tiên là 0,1 đến 10% khối lượng, và tốt hơn nữa là 0,5 đến 5% khối lượng tính theo tổng khối lượng của nền mang xúc tác.

Trong trường hợp mà nền mang xúc tác được tạo ra bằng cách chứa zeolit USY và silic oxit-nhôm oxit, được ưu tiên là tỷ lệ của zeolit 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.

Hơn nữa, trong trường hợp mà nền mang xúc tác được tạo ra bằng cách chứa zeolit USY và nhôm oxit-bo oxit, được ưu tiên là tỷ lệ của zeolit 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.

Nền mang xúc tác có thể chứa chất kết dính ngoài zeolit và kim loại oxit phức hợp vô định hình có tính axit rắn. 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 20 đến 98% khối lượng, và tốt hơn nữa là 30 đến 96% khối lượng tính theo tổng khối lượng của nền mang xúc tác.

Nền mang xúc tác được ưu tiên là 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 hydrocracking theo sáng chế là ít nhất một kim 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 là ruteni và osmi trong số các kim loại quý thuộc Nhóm 8, rodi và iridi trong số các kim loại quý thuộc Nhóm 9, và paladi và platin trong số các kim loại quý thuộc Nhóm 10. Trong số đó, kim loại quý được ưu tiên là platin hoặc paladi, và tốt hơn nữa là platin. Ngoài ra, hỗn hợp của platin-paladi cũng được ưu tiên sử dụng. Ở đây, bảng tuần hoàn chỉ dạng dài của Bảng tuần hoàn các nguyên tố trên cơ sở quy định của IUPAC (International Union of Pure và Applied Chemistry- Tổ chức quốc tế về Hoá học tinh khiết và ứng dụng).

Đối với hàm lượng của kim loại hoạt tính được mang bởi nền mang xúc tác trong chất xúc tác hydrocracking của sáng chế, khoảng 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 là nhỏ hơn giá trị giới hạn dưới, phản ứng hydrocracking có xu hướng 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 giá thành của chất xúc tác tăng lên.

Chất xúc tác hydrocracking của sáng chế chứa chất có cacbon-dẫn xuất từ hợp chất hữu cơ bao gồm nguyên tử cacbon, ở tỷ lệ trong đó hàm lượng của chất có cacbon trong chất xúc tác hydrocracking nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1% khối lượng tính theo nguyên tử cacbon. Các ví dụ về chất có cacbon này-dẫn xuất từ hợp chất hữu cơ 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 hydrocracking, ví dụ, bằng cách bổ sung hợp chất hữu cơ vào nền mang xúc tác mà cấu thành chất xúc tác hydrocracking theo sáng chế hoặc tiền chất của chất xúc tác hydrocracking 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 là nhỏ hơn 0,05% khối lượng, có xu hướng không thể đủ hạn chế hoạt tính có được nhờ chất xúc tác hydrocracking đối với việc hydrocracking quá mức, vì vậy làm cho khó cải thiện độ chọn lọc của phân cắt giữa trong dầu được sản xuất. Mặt khác, trong trường hợp mà hàm lượng của chất có cacbon lớn hơn 1% khối lượng, việc giảm hoạt tính của chất xúc tác hydrocracking đối với hydrocracking trở nên đáng kể và do đó cần phải tăng nhiệt độ phản ứng hydrocracking để duy trì tốc độ crackinh định trước, và tuổi thọ của chất xúc tác có xu hướng bị rút ngắn.

Đối với phương pháp định lượng chất có cacbon trong chất xúc tác hydrocracking, phương pháp được chấp nhận trong đó mẫu thử của chất xúc tác hydrocracking 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, với thiết bị phân tích cacbon/lưu huỳnh EMIA-920V được sản xuất bởi Horiba, Ltd.).

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

Trước hết, phương pháp sản xuất chất xúc tác hydrocrackinh theo phương án thứ nhất của sáng chế sẽ được mô tả. Phương pháp theo phương án thứ nhất là phương pháp sử dụng, đối với 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 hydrocrackinh để cho phép lượng xác định của chất có cacbon cần được chứa trong chất xúc tác hydrocrackinh.

Trước hết, hỗn hợp bao gồm zeolit nêu trên và kim loại oxit phức hợp vô định hình có tính axit rắn 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 phân tử lượng lớn như xenluloza tinh thể, metylxenluloza, carboxymetylxenluloza, hydroxyetylxenluloza, rượu polyvinyllic, tinh bột, và lignin được ưu tiên để thu được đầy đủ hiệu quả bằng cách trộn các chất phụ gia đúc. Các chất phụ gia đúc này, trong quy trình sản xuất thông thường của chất xúc tác hydrocrackinh, 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 hydrocrackinh 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 phép ở lại với lượng định trước trên chất xúc tác bằng cách điều chỉnh các điều kiện nung trong khi nung nền mang xúc tác và nung chất tiền 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 chấp nhận phương pháp sản xuất chất có cacbon-thu được từ các chất phụ gia đúc với lượng định trước, chất xúc tác hydrocrackinh 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 chấp nhận.

Lượng của các chất phụ gia đúc cần được trộn được ưu tiên là 0,5 đến 15% khối lượng, và tốt hơn nữa là 1 đến 10% khối lượng tính theo tổng khối lượng của các hợp chất vô cơ (zeolit, kim loại oxit phức hợp 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, 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 cặn 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 tạo ra bằng cách nung nền mang xúc tác trong khi các chất phụ gia đúc bị nứt do hiện tượng gọi là “than hoá” như loại hydro bằng cách oxy hoá, và có nghĩa là nó có cấu trúc tương tự với chất có cacbon nêu trên hoặc nó chưa được than hoá nhiều hơn 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 đặt 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

dự, đối với nhiệt độ nung, khoảng từ 300 đến 550°C được ưu tiên, và khoảng từ 350 đến 500°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.

Tiếp theo, hợp chất chứa nguyên tố kim loại hoạt tính nêu trên được mang bởi nền mang xúc tác thu được như 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 $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$.

Việc mang hợp chất chứa nguyên tố kim loại hoạt tính có thể được thực hiện nhờ 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 thực hiện trao đổi ion, hoặc tương tự, được ưu tiên sử dụng. Phương pháp tẩm 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. Việc sấy có thể được thực hiện ở nhiệt độ, ví dụ, khoảng từ 70°C đến khoảng 150°C.

Nền mang xúc tác mà nhờ đó hợp chất chứa nguyên tố kim loại hoạt tính được mang thu được như vậy (sau đây, còn được gọi là "chất tiền xúc tác") được nung để thu được chất xúc tác hydrocrackinh của sáng chế. Trong khi nung chất tiền 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 tiền chất xúc tác có thể được đặt ở các tổ hợp khác nhau của 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, 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.

Các kim loại quý như platin và paladi có hoạt tính xúc tác đối với phản ứng oxy hoá. Do đó, trong khi nung chất tiền xúc tác, việc oxy hoá cặn chứa nguyên tử cacbon-thu được từ các chất phụ gia đúc được chứa trong tiền chất xúc tác tiến hành dễ dàng 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 việc đốt cháy cặn. Trong trường hợp này, có xu hướng không thể điều chỉnh hàm lượng của chất có cacbon trong chất xúc tác thu được, sao cho 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 lên do nhiệt đốt cháy làm tăng quá mức 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 xảy ra phản ứng oxy hoá nhanh như vậy, tốt hơn là nung tiền chất xúc tác để ngăn ngừa việc oxy hoá nhanh cặn 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 thực hiện nung và làm giảm đầy đủ tốc độ nung nóng trong khoảng nhiệt độ trong đó ít nhất việc oxy hoá cặn được diễn ra (ví dụ, khoảng 250°C đến khoảng 400°C)

trong khi nung nóng đến nhiệt độ nung đặt trước, nhờ vậy ngăn ngừa không cho phản ứng oxy hoá nhanh xảy ra trong quá trình nung nóng. Tốc độ nung nóng như vậy là, ví dụ, từ 1 đến 50°C/h và tốt hơn là từ khoảng 5°C/h đến khoảng 30°C/h.

Ngoài ra, tốt hơn nếu thực hiện việc nung tiền chất xúc tác trong 2 giai đoạn. Cụ thể là, đó 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 việc oxy hoá chậm diễn ra từ từ, và giai đoạn thứ hai trong đó sau khi xảy ra oxy hoá và lượng của lượng còn lại giảm đến mức độ sao cho việc oxy hoá nhanh không xảy ra, việc nung được thực hiện dưới các điều kiện nhiệt độ cao để điều chỉnh hàm lượng của chất có cacbon trong chất xúc tác. Trong trường hợp này, ví dụ, khoảng từ 250 đến 400°C và, ví dụ, khoảng từ 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, thu được chất xúc tác hydrocrackinh của sáng chế.

Tiếp theo, phương pháp sản xuất chất xúc tác hydrocrackinh 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 hydrocrackinh 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 hết, hỗn hợp bao gồm zeolit nêu trên và kim loại oxit phức hợp vô định hình có tính axit rắn 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, việc đúc và sấy nền mang xúc tác được thực hiện bởi công đoạn tương tự với phương pháp theo phương án thứ nhất nêu trên.

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 làm giảm, khi nền mang xúc tác được nung, lượng của cặn còn lại

chứa nguyên tử cacbon-thu được từ các chất phụ gia đúc đến mức sao cho sự oxy hoá nhanh nêu trên không xảy ra bằng cách nung tiền chất xúc tác (chất trong đó hợp chất chứa nguyên tố kim loại hoạt tính được mang bởi nền mang xúc tác) ở giai đoạn sau. Cũng tốt hơn nếu thực hiện nung sao cho cạn biến mất.

Tổ hợp của các nhiệt độ nung và thời gian nung khác nhau 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 tiền chất xúc tác có thể tương tự với các điều kiện nung thông thường đối với tiền chất xúc tác hydrocrackinh, 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 hydrocacbon 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 tạo ra 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.

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 bay hơi. Các điều kiện 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 hydrocrackinh 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 hydrocrackinh có thể thu được bằng cách nung một lần sau khi xử lý khử dầu.

Theo cách này, chất xúc tác hydrocrackinh 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 70% khối lượng hoặc nhiều hơn của hydrocacbon béo mạch thẳng có điểm sôi cao hơn 360°C, với chất xúc tác hydrocrackinh nêu trên của sáng chế

với sự có mặt của hydro phân tử. Nhờ bước này, việc hydrocrackinh dầu thô 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 dầu hoả và nguyên liệu gốc cho 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 trùng chỉnh khí tự nhiên để tạo ra khí tổng hợp.

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

thô được nạp từ phần đáy của thiết bị cất phân cất phân đoạn thứ nhất 20 bởi đường ống 4, và thiết bị cất phân đoạn thứ hai 60 để cất phân đoạn phân cất giữa đã được xử lý bằng hydro và phần cất phân đoạn sáp đã được hydrocrackinh.

Ở đây, phần cất phân đoạn naphta là phần cất phân đoạn hydrocacbon có điểm sôi khoảng 25°C hoặc cao hơn và thấp hơn khoảng 150°C (có khoảng từ 5 đến 10 nguyên tử cacbon), phần cất giữa là phần cất phân đoạn hydrocacbon có điểm sôi khoảng 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 khoảng 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 có nghĩa là các phần cất phân đoạn tương ứng mà chưa được xử lý bằng hydro cũng như chưa được hydrocrackinh 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 phân đoạn sáp 34 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 hydrocrackinh nêu trên của sáng chế dưới dạng tầng cố định ở bên trong của nó. 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 phần cất phân đoạn sáp 34 và được hydrocrackinh.

Bình phản ứng xử lý bằng hydro phần cất giữa 32 được ưu tiên nạp với chất xúc tác xử lý bằng hydro dưới dạng tầng cố định. 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 xử lý bằng hydro và được 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. 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.

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.

Ngoài ra, 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. Ngoài ra, thùng chứa naphta 70 để được nạp bởi đường ống 9 từ đáy của thiết bị làm ổn định naphta 50 với phần cất phân đoạn naphta mà từ đó các hydrocacbon dạng khí đã được loại bỏ và việc trữ nó được bố trí ở đây.

Hơn nữa, thiết bị sản xuất dầu hydrocacbon 100 bao gồm thiết bị cất phân đoạn thứ hai 60 ở phía sau thiết bị tách lỏng-khí 42 và thiết bị tách lỏng-khí 44, và thiết bị cất phân đoạn thứ hai 60 này cất phân đoạn hỗn hợp của phần cất giữa đã

được xử lý bằng hydro được nạp từ thiết bị tách lỏng-khí 42 qua đường ống 6 và phần cát phân đoạn sáp đã được hydrocrackinh được nạp từ thiết bị tách lỏng-khí 44 qua đường ống 7. Thiết bị cát phân đoạn thứ hai 60 được trang bị đường ống 11 mà được nối với phần giữa của nó để xả phần cát phân đoạn dầu hoả đã được cát 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 cát phân đoạn dầu gazoin đã được cát phân đoạn và chuyển nó đến thùng chứa dầu gazoin 74. Ngoài ra, đường ống 13 để xả dầu đáy của thiết bị cát 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 cát phân đoạn thứ hai 60. Hơn nữa, đường ống 10 để xả các hydrocacbon nhẹ chứa phần cát 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 cát 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 cát phân đoạn trong thiết bị cát phân đoạn thứ nhất 20 đến phần cát phân đoạn naphta thô, phần cát giữa thô, và phần cát phân đoạn sáp thô.

Phần cát phân đoạn sáp thô được xả ra từ đáy của thiết bị cát phân đoạn thứ nhất 20 bởi đường ống 4 là phần cát phân đoạn mà có điểm sôi cao hơn khoảng 360°C (có khoảng 22 hoặc nhiều hơn nguyên tử cacbon) và ở trạng thái rắn ở nhiệt độ trong phòng. Phần cát phân đoạn sáp thô này 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 gia nhiệt đến nhiệt độ phản ứng, được nạp vào bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn sáp 34 và được hydrocrackinh.

Hỗn hợp của phần cát phân đoạn sáp thô và sáp chưa crackinh (sau đây, còn được gọi là "sáp để xử lý") được hydrocrackinh trong bình phản ứng xử lý bằng

hydro phân đoạn sáp 34 và được chuyển hoá thành thành phần tương ứng với phần cất giữa. Trong trường hợp này, các olefin mà được tạo thành dưới dạng các sản phẩm phụ bởi phản ứng tổng hợp FT và được chứa trong phần cất 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 hydro hoá và được chuyển hoá thành các hydrocacbon parafin, nước, và tương tự. Hơn nữa, việc sản xuất các isoparafin bằng cách đồng phân hoá bằng hydro các parafin mạch thẳng góp phần cải thiện đặc tính chảy nguội (độ lỏng ở nhiệt độ thấp) đối với nguyên liệu gốc cho dầu nhiên liệu cũng tiến hành. Ngoài ra, một phần của sáp để xử lý bị trải qua hydrocrackinh quá mức, và được 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 được dự định. Ngoài ra, một phần của sáp để xử lý được hydrocrackinh tiếp và được 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 từ bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn sáp 34 mà không được hydrocrackinh đủ.

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

Tốc độ 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 tốc độ crackinh thấp hơn 50%, phản ứng hydrocrackinh sáp để xử lý là không đủ để làm giảm hiệu suất của phần cất giữa. Mặt khác, trong trường hợp mà tốc độ crackinh cao hơn 90%, phản ứng hydrocrackinh sáp để xử lý diễn ra quá mức làm tăng cường tạo ra các hydrocacbon nhẹ có điểm sôi thấp hơn giới hạn dưới trong khoảng điểm sôi của phần cất giữa, do vậy làm giảm tỷ lệ của

phần cát giữa tính đối với sản phẩm crackinh và do đó làm giảm hiệu suất của phần cát giữa.

Phương pháp chung là trong đó tốc độ crackinh được điều chỉnh bởi nhiệt độ phản ứng trong bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn sáp 34. Thông thường, hoạt tính của chất xúc tác hydrocrackinh được nạp trong bình phản ứng giảm theo thời gian vận hành của bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn sáp 34. Như vậy, bình phản ứng thường được vận hành để duy trì tốc độ crackinh không đổi bằng cách điều chỉnh nhiệt độ phản ứng. Cụ thể là, việc vận hành được thực hiện để nâng nhiệt độ phản ứng trong một khoảng để bù vào hoạt tính của chất xúc tác hydrocrackinh giảm theo thời gian vận hành và do đó thích hợp để làm giảm hoạt tính.

Trong bản mô tả này, thuật ngữ "sáp chưa crackinh" dùng để chỉ sáp trong đó phản ứng hydrocrackinh không xảy ra cho đến khi điểm sôi trở thành 360°C hoặc thấp hơn 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 lưu ý theo cách khác.

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) được chọn một cách thích hợp theo tốc độ crackinh định trước và việc giảm hoạt tính của chất xúc tác hydrocrackinh theo thời gian vận hành, và các ví dụ của nó có thể nằm trong khoảng từ 180°C đến 400°C, tốt hơn là 200°C đến 370°C, tốt hơn nữa là 250°C đến 350°C, và tốt hơn nữa là 280°C đến 350°C. Nếu nhiệt độ phản ứng cao hơn 400°C, phản ứng hydrocrackinh diễn ra quá mức do đó làm tăng cường việc tạo ra phần cát phân đoạn nhẹ, và hiệu suất của phần cát giữa theo dự định 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 phần cát phân đoạn sáp không xảy ra đủ,

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 khoảng từ 1,0 đến 5,0 MPa được ưu tiên.

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 khoảng từ 0,3 đến 3,5 h⁻¹ được ưu tiên. 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, tiến trình hydrocracking có xu hướng không 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 khí hydro cỡ lớn.

Sản phẩm hydrocracking 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.

Mặc dù thiết bị tách lỏng-khí 44 được thể hiện dưới dạng bình duy nhất trên FIG.1, thiết bị tách khí-lỏng nhiều giai đoạn bao gồm các bộ làm mát và các bộ tách được ưu tiên. Bằng cách thực hiện tách khí-lỏng nhờ thiết bị này, do việc hoá rắn sáp chưa crackinh được chứa trong sản phẩm hydrocracking bằng cách làm lạnh nhanh, các vấn đề như tắc thiết bị và tương tự có thể được ngăn ngừa.

Trong thiết bị cất phân đoạn thứ hai 60, các hydrocacbon lỏng được xả ra từ bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn sáp 34 được cất phân đoạn cùng với phần cất giữa đã được xử lý bằng hydro được nạp từ bình phản ứng xử lý bằng hydro phân cất giữa 32, và dầu đáy chứa sáp chưa crackinh làm thành phần chính được xả ra từ đáy của nó. Dầu đáy được hồi lưu bởi đường ống 13 đến đường ống 4, và sáp chưa crackinh được trộn lẫn với phần cất phân đoạn sáp thô, lại được nạp vào bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn sáp 34 và được hydrocrackinh. Nhờ duy trì tốc độ crackinh như vậy ở mức độ định trước và thực hiện công đoạn hydrocrackinh sáp chưa crackinh một lần nữa, việc tăng cường tạo thành phần cất phân đoạn nhẹ góp phần vào việc hydrocrackinh quá mức sáp để xử lý có thể được ngăn ngừa, và hiệu suất của phần cất giữa có thể được cải thiện.

Trong bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn sáp 34, như được mô tả ở trên, việc hydrocrackinh được thực hiện ở tốc độ crackinh định trước để nâng cao hiệu suất của phần cất giữa. Mặt khác, khi sáp để xử lý được hydrocrackinh ở tốc độ crackinh như nêu trên, một phần của sáp để xử lý chắc chắn sẽ xảy ra hydrocrackinh quá mức và được chuyển hoá thành phần cất phân đoạn nhẹ (phần cất phân đoạn naphta hoặc các hydrocacbon dạng khí có 4 nguyên tử cacbon hoặc nhỏ hơn) có điểm sôi thấp hơn giới hạn dưới của khoảng điểm sôi này (khoảng 150 đến 360°C) của phần cất giữa. Như vậy, nếu tốc độ crackinh định trước được duy trì và việc hydrocrackinh quá mức có thể được ngăn ngừa, hiệu suất của phần cất giữa được cải thiện. Tức là, chất xúc tác hydrocrackinh được yêu cầu trong đó hoạt tính hydrocrackinh là cao và hoạt tính hydrocrackinh quá mức có thể được ngăn ngừa.

Chất xúc tác hydrocrackinh thông thường, mà bao gồm zeolit và kim loại oxit phức hợp vô định hình có tính axit rắn làm nền mang xúc tác và bao gồm 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, là chất xúc tác có các đặc tính như vậy. Tuy nhiên, nói chung, hoạt tính của chất xúc tác hydrocrackinh có xu hướng giảm theo thời gian vận hành của bình phản ứng hydrocrackinh phân đoạn sáp. Cụ thể là, trong trường hợp bắt đầu vận hành thiết bị được nạp bằng chất

xúc tác mới, quá trình làm giảm hoạt tính của chất xúc tác hydrocrackinh là đáng kể trong giai đoạn đầu vận hành đến khoảng 500 giờ sau khi bắt đầu vận hành, và hoạt tính của chất xúc tác có xu hướng trở nên tương đối ổn định và thể hiện sự giảm ít, đi vào giai đoạn tiếp theo giai đoạn bắt đầu vận hành (pha ổn định của chất xúc tác). Như vậy, đối với chất xúc tác hydrocrackinh, chất xúc tác được yêu cầu trong đó hoạt tính hydrocrackinh được duy trì ở mức độ tương đối cao trong pha ổn định của chất xúc tác này và hoạt tính hydrocrackinh quá mức có thể được ngăn ngừa, nhưng chất xúc tác thông thường không luôn luôn thoả mãn đặc tính cần thiết này, và mức độ giảm hoạt tính hydrocrackinh là lớn và độ chọn lọc của phần cất giữa được mô tả dưới đây giảm.

Mặt khác, nhờ có cấu tạo cụ thể nêu trên, chất xúc tác hydrocrackinh của sáng chế có hoạt tính crackinh tương đối cao và hoạt tính hydrocrackinh quá mức được ngăn ngừa trong pha ổn định của chất xúc tác. Do đó, chất xúc tác hydrocrackinh của sáng chế có thể tạo ra tốc độ crackinh định trước ở nhiệt độ phản ứng tương đối thấp trong pha ổn định của chất xúc tác và tạo ra độ chọn lọc tương đối cao của phần cất giữa, và phần cất giữa có thể thu được với hiệu suất cao.

Ở đây, độ chọn lọc của phần cất giữa được xác định bởi công thức (2) dưới đây.

Độ chọn lọc của phần cất giữa (%) = [(khối lượng của các hydrocacbon có điểm sôi bằng 150 đến 360°C trong một đơn vị khối lượng của sản phẩm hydrocrackinh) - (khối lượng của các hydrocacbon có điểm sôi bằng 150 đến 360°C trong một đơn vị khối lượng của sáp để xử lý)] × 100 / [(khối lượng của các hydrocacbon có điểm sôi cao hơn 360°C trong một đơn vị khối lượng của sáp để xử lý) - (khối lượng của các hydrocacbon có điểm sôi cao hơn 360°C trong một đơn vị khối lượng của sản phẩm hydrocrackinh)]...(2)

Mặc dù cơ chế tác dụng dưới các đặc điểm như vậy có được bởi chất xúc tác hydrocrackinh của sáng chế chưa được làm rõ, các tác giả sáng chế giả định như sau. Tức là, chất xúc tác hydrocrackinh có hai chức năng, tức là, hoạt tính hydro hoá bởi kim loại hoạt tính và tính axit rắn có được nhờ nền mang xúc tác. Đối với các vị trí

hoạt tính (các vị trí axit) thể hiện tính axit rắn trên nền mang xúc tác, các đặc tính (tính axit, chẳng hạn) đối với axit rắn là không đồng đều và có sự phân bố. Có thể xem xét là vị trí axit chủ yếu làm xúc tác sự hydrocracking ở mức vừa phải mà tạo ra phần cất giữa mong muốn và vị trí axit chủ yếu làm xúc tác sự hydrocracking quá mức không mong muốn có trong các vị trí axit này. Mặt khác, chất có cacbon-thu được từ chất hữu cơ chứa nguyên tử cacbon chứa trong chất xúc tác được xem như ức chế hoạt tính xúc tác có được nhờ các vị trí axit trên nền mang xúc tác. Trong chất xúc tác hydrocracking của sáng chế, từ 0,05 đến 1% khối lượng của chất có cacbon tính theo nguyên tử cacbon được chứa, và chất có cacbon này được giả định là nhờ đó tạo ra hoạt tính ức chế một cách chọn lọc hơn trên vị trí axit mà làm xúc tác sự hydrocracking quá mức nêu trên so với vị trí axit mà làm xúc tác sự hydrocracking ở mức vừa phải khi tạo ra hiệu quả ức chế lên các vị trí axit trên nền mang xúc tác. Kết quả là, xem xét rằng hoạt tính hydrocracking quá mức có thể được ngăn ngừa theo cách liên quan đến hoạt tính hydrocracking ở mức vừa phải để tạo ra độ chọn lọc tương đối cao hơn của phần cất giữa so với chất xúc tác thông thường ở tốc độ crackinh định trước. Kết quả là, chất xúc tác hydrocracking của sáng chế có thể thu được một cách giả định hiệu suất cao của phần cất giữa so với chất xúc tác hydrocracking thông thường. Ngoài ra, lý do tại sao độ chọn lọc cao của phần cất giữa có thể được duy trì ngay cả trong pha ổn định của chất xúc tác được giả định như sau. Tức là, chất xúc tác hydrocracking chứa chất có cacbon với lượng ít hơn 0,05% khối lượng dễ dàng tạo ra chất có cacbon mới trong giai đoạn đầu vận hành. Chất có cacbon mới tạo ra này thậm chí ức chế cả vị trí axit mà làm xúc tác sự hydrocracking ở mức vừa phải, và do đó, độ chọn lọc của phần cất giữa cũng giảm khi hoạt tính hydrocracking giảm. Mặt khác, chất xúc tác hydrocracking của sáng chế mới tạo ra một ít các chất có cacbon trong giai đoạn đầu vận hành, và do đó, xem xét rằng mức độ giảm hoạt tính hydrocracking và giảm độ chọn lọc của phần cất giữa là nhỏ trong giai đoạn đầu vận hành và điều này cũng được duy trì trong pha ổn định.

Phần cất giữa thô được xả bởi đường ống 3 từ phần giữa của thiết bị cất phân đoạn thứ nhất 20 là phần cất phân đoạn bao gồm hỗn hợp của các hydrocacbon có điểm sôi khoảng 150 đến 360°C (có khoảng từ 11 đến 21 nguyên tử cacbon), và 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 với chất xúc tác xử lý bằng hydro, và hỗn hợp của phần cất giữa thô và khí hydro đi vào tiếp xúc với chất xúc tác, nhờ vậy tiến hành việc xử lý bằng hydro và đồng phân hoá bằng hydro của phần cất giữa thô cần xử lý.

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 bằng hydro và được chuyển hoá thành các hydrocacbon béo no, nước, và tương tự. Nhờ việc xử lý bằng hydro, các tạp chất này, mà có thể ảnh hưởng bất lợi đến các vật liệu cấu tạo của động cơ nếu có trong dầu nhiên liệu, có thể được loại bỏ.

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 được 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 chất xúc tác xử lý bằng hydro được nạp vào trong bình phản ứng xử lý bằng hydro phần cất giữa 32, chất xúc tác xử lý bằng hydro đã biết có thể được sử dụng. Các ví dụ về chất xúc tác xử lý bằng hydro đã biết bao gồm các chất xúc tác bao gồm nền mang xúc tác bao gồm kim loại oxit phức hợp 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.

Kim loại oxit phức hợp vô định hình có tính axit rắn mà cấu thành nền mang xúc tác là, ví dụ, 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, và các ví dụ cụ thể của nó 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 zeolit. Trong trường hợp này, các ví dụ về zeolit được ưu tiên bao gồm zeolit-loại Y siêu bền (USY), zeolit-loại Y, mordenit, và beta zeolit. Trong trường hợp này, tỷ lệ của zeolit với khối lượng của nền mang xúc tác không bị giới hạn cụ thể, nhưng nó nằm trong khoảng từ 0,5 đến 10% khối lượng, và tốt hơn là từ 1 đến 5% khối lượng.

Để tăng cường khả năng đúc và độ bền cơ học của nền mang xúc tác, chất kết dính có thể được trộn tiếp 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 nó 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 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.

Các kim loại quý thuộc Nhóm 8 đến Nhóm 10 trong bảng tuần hoàn dùng làm kim loại hoạt tính mà cấu thành chất xúc tác xử lý bằng hydro là ruteni và osmi đối với các kim loại quý thuộc Nhóm 8, rodi và iridi đối với các kim loại quý thuộc

Nhóm 9, và paladi và platin đối với các kim loại quý thuộc Nhóm 10. Trong số đó, kim loại quý được ưu tiên là platin hoặc paladi, và tốt hơn nữa là platin. Ngoài ra, hỗn hợp của platin-paladi cũng được ưu tiên sử dụng.

Đối với hàm lượng của kim loại hoạt tính được mang bởi nền mang xúc tác, 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 là nhỏ hơn giá trị giới hạn dưới, việc xử lý bằng hydro và đồng phân hoá bằng hydro có xu hướng tiến hành không 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 giá thành của chất xúc tác tăng lên.

Đối với chất xúc tác xử lý bằng hydro được nạp vào trong bình phản ứng xử lý bằng hydro phần cất giữa 32, chất xúc tác hydrocrackinh của sáng chế có thể được sử dụng. Bởi vì phần cất giữa có số nguyên tử cacbon nhỏ hơn so với phần cất phân đoạn sáp là tương đối khó hydrocrackinh, việc sản xuất phần cất phân đoạn nhẹ góp phần vào việc hydrocrackinh là không đáng kể ngay cả khi sử dụng chất xúc tác hydrocrackinh của sáng chế.

Nhiệt độ phản ứng trong bình phản ứng xử lý bằng hydro phần cất 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 phần cất giữa 32. Nếu nhiệt độ phản ứng cao hơn 400°C, không chỉ việc crackinh phần cất phân đoạn nhẹ có xu hướng diễn ra để làm giảm hiệu suất của phần cất 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 thành 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 phần cất 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, việc xử lý bằng hydro và đồng phân hoá bằng hydro có xu hướng tiến hành không đủ; 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 phần cất 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 phần cất phân đoạn nhẹ có xu hướng diễn ra để làm giảm hiệu suất của phần cất 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 phần cất 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.

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 (phần cất giữa đã được xử lý bằng hydro) 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.

Phần cất phân đoạn naphta thô được xả ra từ đỉnh của thiết bị cất phân đoạn thứ nhất 20 bởi đường ống 2 là phần cất phân đoạn bao gồm các hydrocacbon lỏng

có điểm sôi thấp hơn khoảng 150°C (có khoảng từ 5 đến 10 nguyên tử cacbon), và 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 phân đoạn naphta thô được trộn lẫn với khí hydro, 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, và, ví dụ, chất xúc tác tương tự với chất xúc tác xử lý bằng hydro nêu trên được nạp vào trong bình phản ứng xử lý bằng hydro phần cất giữa 32 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 là khoảng 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 nhiều nhiệt phản ứng được tạo ra 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 cho vào xử lý bằng 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. Như vậy, được ưu tiên 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 bởi 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 chuyển nó vào 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 nhiệt độ giới hạn dưới hoặc cao hơn, phần cất phân đoạn naphta thô được xử lý bằng hydro đầy đủ, và khi nhiệt độ phản ứng là nhiệt độ giới hạn trên hoặc thấp hơn, việc 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 là 0,5 đến 12 MPa, và tốt hơn nữa là 1 đến 5 MPa. Khi áp suất là 0,5 MPa hoặc nhiều hơn, phần cất phân đoạn naphta thô được xử lý bằng hydro đầy đủ, và khi áp suất là 12 MPa hoặc nhỏ hơn, chi phí thiết bị để tăng cường độ bền chịu áp của thiết bị có thể được giảm xuống.

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 0,1 đến 10 h⁻¹, và tốt hơn nữa là 0,3 đến 3,5 h⁻¹. Khi LHSV là 0,1 h⁻¹ hoặc cao hơn, dung tích của bình phản ứng không cần quá lớn, và khi LHSV là 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 nằm trong khoảng 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 đầy đủ, và khi tỷ lệ của khí hydro/dầu là 1000 NL/L hoặc thấp hơn, không cần đến thiết bị để nạp một lượng lớn khí hydro, và có thể ngăn ngừa được việc 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 đối với 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 từ đường ống 8 và phần cất phân đoạn naphta chủ yếu bao gồm từ 5 đến 10 nguyên tử cacbon được trữ trong thùng chứa naphta 70 qua đường ống 9.

Trong thiết bị cất phân đoạn thứ hai 60, các điểm cất được đặt tùy theo đầu 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 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 dầu tổng hợp FT được nạp từ thiết bị phản ứng tổng hợp FT 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, nhưng trong quá trình cất phân đoạn này,

phần cất phân đoạn naphta thô và phần cất giữa thô có thể được thu gom dưới dạng một phần cất phân đoạn dùng làm naphta thô/phần cất giữa. Sau đó, phần cất naphta thô/phần cất giữa có thể được cho xử lý bằng hydro trong một bình phản ứng xử lý bằng hydro duy nhất.

Hơn nữa, dầu tổng hợp FT có thể được cất phân đoạn, mà không được cất phân đoạn trong thiết bị cất 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 cất giữa 32, 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 cất giữa đã được xử lý bằng hydro được xả ra từ bình phản ứng xử lý bằng hydro phần cất giữa 32 và sản phẩm hydrocrackinh của phần cất phân đoạn sáp được xả ra từ bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn sáp 34 được cất phân đoạn trong thiết bị cất phân đoạn thứ hai 60, nhưng không giới hạn ở đó, và, ví dụ, phần cất giữa đã được xử lý bằng hydro được xả ra từ bình phản ứng xử lý bằng hydro phần cất giữa 32 và sản phẩm hydrocrackinh của phần cất phân đoạn sáp được xả ra từ bình phản ứng xử lý bằng hydro phân đoạn sáp 34 có thể được cất phân đoạn một cách riêng biệt trong các thiết bị cất phân đoạn tương ứng.

Hơn nữa, theo phương án nêu trên, phần cất phân đoạn naphta, phần cất phân đoạn dầu hoả, và phần cất 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 nhờ các ví dụ, nhưng không bị giới hạn ở các ví dụ dưới đây.

Ví dụ 1

Điều chế chất xúc tác hydrocrackinh

Tinh bột được trộn dưới dạng chất phụ gia đúc ở 5% khối lượng tính theo tổng khối lượng của silic oxit-nhôm oxit (đối với khối lượng khô), nhôm oxit, và zeolit USY trong hỗn hợp chứa 30% khối lượng của gel silic oxit-nhôm oxit đối với khối lượng khô, 60% khối lượng của nhôm oxit dạng bột (chất kết dính), và 10% khối lượng của zeolit USY dạng bột (cỡ hạt trung bình: 0,4 μm , tỷ lệ mol của silic oxit/nhôm oxit (tỷ lệ mol của silic oxit với nhôm oxit): 32), nước được bổ sung tiếp vào đó, và việc ngào trộn thành dạng sét được thực hiện để chuẩn bị hỗn hợp 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 tính theo nguyên tử cacbon trên khối lượng của nền mang xúc tác.

Nền mang xúc tác này được tẩm bằng phương pháp thấm ướt tới hạn với dung dịch trong nước của diclotetraamin platin (II) là 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 chất tiền xúc tác.

Tiếp theo, tiền chất xúc tác 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/h giữa khoảng 300 và 400°C, và sau đó được nung ở 500°C trong 1 giờ để thu được chất xúc tác hydrocrackinh. Kết quả định lượng chất có cacbon trong chất xúc tác hydrocrackinh thu được nhờ sử dụng thiết bị phân tích cacbon/lưu huỳnh nêu trên, là 0,05% khối lượng tính theo nguyên tử cacbon tính theo khối lượng của chất xúc tác.

Sản xuất dầu hydrocacbon

Chất xúc tác hydrocrackinh 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 dầu đáy (phần cất phân đoạn sập thô) của thiết bị cất phân đoạn có điểm sôi cao hơn 360°C. Kết quả phân tích mức phân bố cacbon bằng cách chưng cất/sắc ký khí, nằm trong khoảng từ 22 đến 82 nguyên tử cacbon. Sự hydrocrackinh được thực hiện với phần cất phân đoạn sập thô này dùng làm dầu nguyên liệu thô.

Dầu thô được nạp cùng với khí hydro vào thiết bị phản ứng dòng chảy tầng cố định được nạp với chất xúc tác hydrocrackinh để thực hiện hydrocrackinh. Sản phẩm hydrocrackinh được xả ra từ bình phản ứng được làm lạnh, khí hydro chưa phản ứng và các hydrocacbon dạng khí có chủ yếu 4 nguyên tử cacbon hoặc ít hơn được tách bởi thiết bị tách lỏng-khí, và các hydrocacbon lỏng được nạp vào thiết bị cất phân đoạn và được cất phân đoạn với các điểm cất là 150°C và 360°C. Sau đó, toàn bộ dầu đáy của thiết bị cất phân đoạn được hồi lưu vào đường ống nạp dầu thô vào bình phản ứng. 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 hydrogen-oil là 340 NL/L. Sản phẩm hydrocrackinh (trước khi cất phân đoạn) được xả ra từ bình phản ứng được phân tích bằng sắc ký khí, và tốc độ crackinh được xác định bởi công thức (1) và độ chọn lọc của phần cất giữa được xác định bởi công thức (2) được tính. Hơn nữa, nhiệt độ phản ứng được điều chỉnh sao cho tốc độ crackinh trở thành 70%. Bởi vì hoạt tính của chất xúc tác hydrocrackinh giảm theo thời gian vận hành, sự vận hành được tiếp tục với nhiệt độ phản ứng được điều chỉnh sao cho tốc độ crackinh được giữ ở 70% đối mỗi lần vận hành.

Nhiệt độ phản ứng đối với tốc độ crackinh là 70% khi 2000 giờ trôi qua sau khi bắt đầu vận hành là 319°C, và trong trường hợp này, độ chọn lọc của phần cất giữa là 78% khối lượng. Các kết quả được thể hiện trên Bảng 1.

Cần lưu ý rằng hiệu suất của phần cất giữa được tính bằng cách nhân tốc độ crackinh (70%) với độ chọn lọc của phần cất giữa.

Ví dụ 2

Điều chế chất xúc tác hydrocrackinh

Chất xúc tác hydrocrackinh thu được theo cách giống như trong Ví dụ 1 chỉ khác là trong khi nung chất tiền xúc tác, nhiệt độ nung và thời gian nung sau khi nung nóng lần lượt được đặt là 490°C và 0,5 giờ. Hàm lượng của chất có cacbon trong chất xúc tác hydrocrackinh là 0,5% khối lượng tính theo nguyên tử cacbon.

Sản xuất dầu hydrocacbon

Quy trình hydrocrackinh phần cất phân đoạn sáp thô thu được từ dầu tổng hợp FT được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1, chỉ khác là chất xúc tác hydrocrackinh thu được ở trên được sử dụng. Nhiệt độ phản ứng đối với tốc độ crackinh là 70% khi thời gian vận hành 2000 giờ trôi qua là 317°C, và trong trường hợp này, độ chọn lọc của phần cất giữa là 81% khối lượng. Các kết quả được thể hiện trên Bảng 1.

Ngoài ra, xu hướng hoạt tính của chất xúc tác hydrocrackinh theo thời gian từ giai đoạn bắt đầu vận hành (từ khi bắt đầu vận hành đến khoảng 670 giờ) đối với pha ổn định của chất xúc tác được thể hiện trên FIG.2. Thuật ngữ "tốc độ duy trì hoạt tính" của tung độ trên FIG.2 là chỉ báo đối với hoạt tính của chất xúc tác hydrocrackinh trong Ví dụ so sánh 1 được mô tả dưới đây ở lúc bắt đầu vận hành là 100. Cần lưu ý rằng tốc độ duy trì hoạt tính được tính toán bằng cách tính hoạt tính tương đối nhờ sử dụng phương trình Arrhenius từ nhiệt độ phản ứng đối với tốc độ crackinh là 70% đối với mỗi thời điểm vận hành và tiếp theo so sánh hoạt tính tương đối với hoạt tính của chất xúc tác hydrocrackinh của Ví dụ so sánh 1 ở lúc bắt đầu vận hành.

Ví dụ 3

Điều chế chất xúc tác hydrocrackinh

Chất xúc tác hydrocrackinh thu được theo cách giống như trong Ví dụ 1, chỉ khác là trong khi nung chất tiền xúc tác, nhiệt độ nung và thời gian nung sau khi

nung nóng lần lượt được đặt ở 480°C và 0,5 giờ. Hàm lượng của chất có cacbon trong chất xúc tác hydrocrackinh là 0,8% khối lượng tính theo nguyên tử cacbon.

Sản xuất dầu hydrocacbon

Quy trình hydrocrackinh của phần cát phân đoạn sáp thô thu được từ dầu tổng hợp FT được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1, chỉ khác là chất xúc tác hydrocrackinh thu được ở trên được sử dụng. Nhiệt độ phản ứng đối với tốc độ crackinh là 70% thời gian vận hành 2000 giờ trôi qua là 327°C, và trong trường hợp này, độ chọn lọc của phần cát giữa là 82% khối lượng. Các kết quả được thể hiện trên Bảng 1.

Ví dụ 4

Điều chế chất xúc tác hydrocrackinh

Hỗn hợp ngào trộn được chuẩn bị từ gel silic oxit-nhôm oxit, nhôm oxit, zeolit USY, nước, và tinh bột theo cách giống như trong Ví dụ 1, và hỗn hợp ngào trộn này được đúc ép đùn 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).

Diclotetraamin 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 chất tiền xúc tác.

Tiền chất xúc tác này được nung ở 500°C trong 1 giờ để tạm thời thu được chất xúc tác (được gọi là “chất xúc tác sơ cấp”).

Tiếp theo, chất xúc tác sơ cấp này được nhúng trong phần cát phân đoạn dầu gazoin thu được bằng cách xử lý bằng hydro và cát phân đoạn dầu tổng hợp FT một cách riêng biệt. Sau đó, chất xúc tác sơ cấp được xả ra từ phần cát 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/h giữa 300 và 400°C , và sau đó được nung ở 450°C trong $0,8$ giờ để thu được chất xúc tác hydrocrackinh. Hàm lượng của chất có cacbon trong chất xúc tác hydrocrackinh này là $0,5\%$ khối lượng tính theo nguyên tử cacbon.

Sản xuất dầu hydrocacbon

Việc hydrocrackinh phần cắt phân đoạn sáp thô thu được từ dầu tổng hợp FT được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1 chỉ khác là chất xúc tác hydrocrackinh thu được ở trên được sử dụng. Nhiệt độ phản ứng đối với tốc độ crackinh là 70% khi thời gian vận hành 2000 giờ trôi qua là 318°C , và trong trường hợp này, độ chọn lọc của phần cắt giữa là 80% khối lượng. Các kết quả được thể hiện trên Bảng 2.

Ví dụ so sánh 1

Điều chế chất xúc tác hydrocrackinh

Hỗn hợp ngào trộn được chuẩn bị từ gel silic oxit-nhôm oxit, nhôm oxit, zeolit USY, nước, và tinh bột theo cách giống như trong Ví dụ 1, và hỗn hợp ngào trộn này được đúc ép đùn 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. Diclotetraamin 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 chất tiền xúc tác.

Tiền chất xúc tác này được nung trong môi trường không khí ở 500°C trong 1 giờ để thu được chất xúc tác hydrocrackinh. Kết quả đo hàm lượng của chất có cacbon trong chất xúc tác hydrocrackinh, đó là sự phát hiện giới hạn đối với nguyên tử cacbon (hàm lượng đối với nguyên tử cacbon là $0,02\%$ khối lượng hoặc nhỏ hơn).

Sản xuất dầu hydrocacbon

Quy trình hydrocrackinh phần cắt phân đoạn sáp thô thu được từ dầu tổng hợp FT được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1, chỉ khác là chất xúc tác hydrocrackinh thu được ở trên được sử dụng. Nhiệt độ phản ứng theo tốc độ crackinh 70% khi thời gian vận hành 2000 giờ trôi qua là 325°C , và trong trường

hợp này, độ chọn lọc của phần cất giữa là 72% khối lượng. Các kết quả được thể hiện trên Bảng 1.

Ngoài ra, xu hướng hoạt tính của chất xúc tác hydrocrackinh theo thời gian từ khi bắt đầu vận hành (từ khi bắt đầu vận hành cho đến lúc khoảng 670 giờ) đối với pha ổn định của chất xúc tác được thể hiện trên FIG.2. Thuật ngữ "tốc độ duy trì hoạt tính" của tung độ như được mô tả trong Ví dụ 2.

Ví dụ so sánh 2

Điều chế chất xúc tác hydrocrackinh

Chất xúc tác hydrocrackinh 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 khử dầu được thực hiện ở 440°C trong 0,7 giờ sau khi nung nóng. Hàm lượng của chất có cacbon trong chất xúc tác hydrocrackinh này là 1,3% khối lượng tính theo nguyên tử cacbon.

Sản xuất dầu hydrocacbon

Việc hydrocrackinh phần cất phân đoạn sáp thô thu được từ dầu tổng hợp FT được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1, chỉ khác là chất xúc tác hydrocrackinh thu được ở trên được sử dụng. Nhiệt độ phản ứng theo tốc độ crackinh 70% khi thời gian vận hành 2000 giờ trôi qua là 335°C, và trong trường hợp này, độ chọn lọc của phần cất giữa là 80% khối lượng. 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 chất xúc tác (°C)	500	490	480	500 [*]
Thời gian nung chất xúc tác (giờ)	1	0,5	0,5	1 [*]
Hàm lượng chất có cacbon trong chất xúc tác (% khối lượng)	0,05	0,5	0,8	0,02 hoặc nhỏ hơn
Nhiệt độ phản ứng tại đó tốc độ crackinh trở thành 70% (°C)	319	317	327	325
Độ chọn lọc của phần cất giữa (% khối lượng)	78	81	82	72

* các điều kiện nung nền mang xúc tác thay đổi từ Ví dụ 1 đến Ví dụ 3 (450°C, 3 giờ) và là 550°C, 3 giờ.

Bảng 2

	Ví dụ 4	Ví dụ so sánh ²
Nhiệt độ nung chất xúc tác sơ cấp đã khử dầu/được nhúng dầu gazoin (°C)	450	440
Thời gian nung chất xúc tác sơ cấp đã khử dầu/được nhúng dầu gazoin (h)	0,8	0,7
Hàm lượng chất có cacbon trong chất xúc tác (% khối lượng)	0,5	1,3
Nhiệt độ phản ứng tại đó tốc độ crackinh trở thành 70% (°C)	318	335
Độ chọn lọc của phần cất giữa (% khối lượng)	80	80

Từ các kết quả của Bảng 1 và Bảng 2 thấy rằng trong phản ứng hydrocrackinh phần cất phân đoạn sáp nhờ sử dụng các chất xúc tác hydrocrackinh của các ví dụ từ 1 đến 4 trong đó hàm lượng của chất có cacbon-dẫn xuất từ hợp chất hữu cơ là 0,05 đến 1% khối lượng tính theo nguyên tử cacbon, độ chọn lọc cao,

tức là, hiệu suất cao của phần cất giữa, so với trường hợp sử dụng chất xúc tác hydrocrackinh của Ví dụ so sánh 1 trong đó hàm lượng của chất có cacbon nhỏ hơn 0,05% khối lượng có thể thu được ở cùng tốc độ crackinh. Ngoài ra, chất xúc tác hydrocrackinh của Ví dụ so sánh 2 trong đó hàm lượng của chất có cacbon lớn hơn 1% khối lượng tạo ra độ chọn lọc tương đối cao của phần cất giữa ở cùng tốc độ crackinh, nhưng nhiệt độ phản ứng để thu được cùng tốc độ crackinh là cao và điều này trở thành vấn đề đối với tuổi thọ của chất xúc tác.

Hơn nữa, từ các kết quả của Bảng 2, chất xúc tác hydrocrackinh của Ví dụ so sánh 1 trong đó hàm lượng của chất có cacbon nhỏ hơn 0,05% khối lượng có hoạt tính cao ở lúc bắt đầu vận hành, nhưng mức độ giảm hoạt tính theo thời gian là lớn trong giai đoạn đầu vận hành. Mặt khác, chất xúc tác hydrocrackinh của Ví dụ 2 theo sáng chế có hoạt tính thấp ở lúc bắt đầu vận hành so với chất xúc tác hydrocrackinh của Ví dụ so sánh 1 trong đó hàm lượng của chất có cacbon nhỏ hơn 0,05% khối lượng, nhưng mức độ giảm hoạt tính theo thời gian là thấp hơn trong giai đoạn đầu vận hành, và đúng ra là, hoạt tính của chất xúc tác hydrocrackinh của Ví dụ 2 là cao hơn trong pha ổn định của chất xúc tác so với chất xúc tác hydrocrackinh của Ví dụ so sánh 1.

Khả năng ứng dụng trong công nghiệp

Theo sáng chế, phần cất giữa có thể thu được với hiệu suất cao từ dầu nguyên liệu thô hydrocacbon chứa phần cất phân đoạn sáp.

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. Chất xúc tác hydrocrackinh bao gồm nền mang xúc tác bao gồm zeolit kiểu Y siêu bền và silic oxit-nhôm oxit, và platin được mang bởi nền mang xúc tác, trong đó:

chất xúc tác hydrocrackinh chứa chất có cacbon bao gồm nguyên tử cacbon thu được từ chất phụ gia đúc mà được tạo ra bằng cách nung hoặc gia nhiệt tiền chất của chất xúc tác hydrocrackinh bằng cách nâng nhiệt độ ở tốc độ 1 đến 50°C/giờ đến nhiệt độ định trước, và

hàm lượng của chất có cacbon trong chất xúc tác hydrocrackinh nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1% khối lượng tính theo nguyên tử cacbon.

2. Chất xúc tác hydrocrackinh theo điểm 1, trong đó chất phụ gia đúc là tinh bột.

3. Quy trình sản xuất dầu hydrocacbon, bao gồm bước cho dầu thô chứa 70% khối lượng hoặc nhiều hơn của hydrocacbon béo mạch thẳng có điểm sôi cao hơn 360°C, tiếp xúc với chất xúc tác hydrocrackinh theo điểm 1 hoặc 2 với sự có mặt của hydro phân tử.

4. Quy trình theo điểm 3, trong đó dầu thô là dầu tổng hợp thu được bởi phản ứng tổng hợp Fischer-Tropsch.

5. Dầu hydrocacbon được sản xuất bằng quy trình theo điểm 3 hoặc 4.

6. Quy trình sản xuất chất xúc tác hydrocrackinh chứa nền mang xúc tác gồm có zeolit kiểu Y siêu bền và silic oxit-nhôm oxit, và platin được mang bởi nền mang xúc tác, quy trình này bao gồm bước:

nung hoặc gia nhiệt tiền chất của chất xúc tác hydrocrackinh, tiền chất này chứa chất phụ gia đúc, bằng cách nâng nhiệt độ với tốc độ từ 1 đến 50°C/giờ đến nhiệt độ định trước để tạo ra chất có cacbon bao gồm cacbon trong chất xúc tác hydrocrackinh ở lượng nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1% khối lượng tính theo nguyên tử cacbon.

7. Quy trình theo điểm 6, trong đó chất phụ gia đúc là tinh bột.

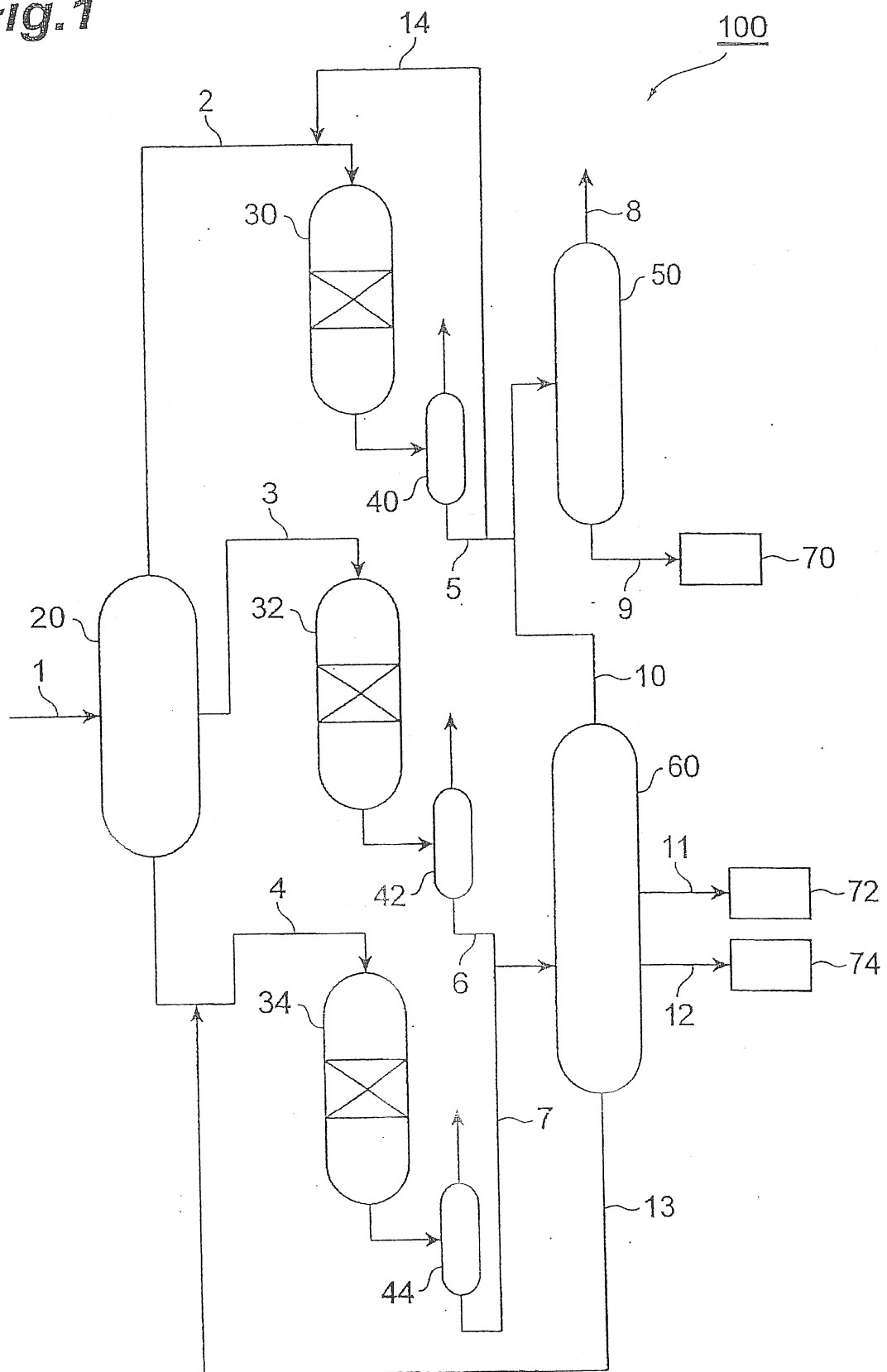
Fig. 1

Fig.2

