



(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)



1-0034459

(51)<sup>8</sup> C10G 35/095; B01J 29/42; B01J 37/10

(13) B

(21) 1-2018-03900

(22) 09/03/2016

(86) PCT/RU2016/000128 09/03/2016

(87) WO2017/155425 14/09/2017

(45) 26/12/2022 417

(43) 25/01/2019 370A

(73) LIMITED LIABILITY COMPANY "NEW GAS TECHNOLOGIES-SYNTHESIS"  
(LLC "NGT-SYNTHESIS") (RU)

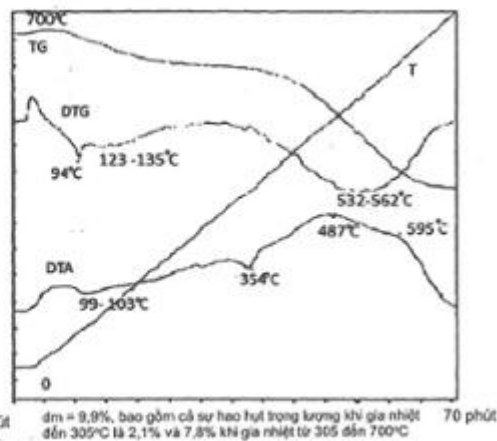
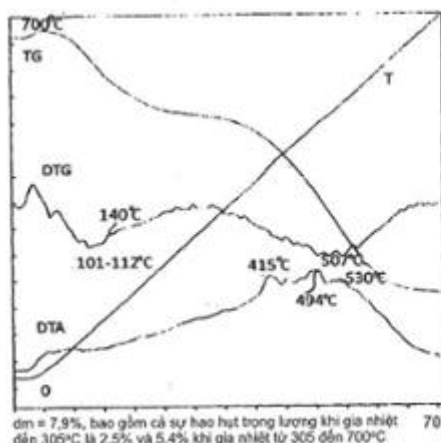
ul. Nobelya, d. 7, etazh 2, pom. 42 Territory of Innovation Center "Skolkovo"  
Moscow, 143026, Russia

(72) IMSHENETSKIY, Vladimir Vladislavovich (RU); LISCHINER, Joseph Izrailevich  
(RU); MALOVA, Olga Vasilyevna (RU); PCHELINTSEV, Denis Vasilyevich (RU);  
TARASOV, Andrey Leonidovich (RU).

(74) Công ty Luật TNHH WINCO (WINCO LAW FIRM)

(54) PHƯƠNG PHÁP CHUYỂN HÓA PHÂN ĐOẠN HYDROCARBON VÀ  
OXYGENAT THÀNH SẢN PHẨM VÀ CHẤT XÚC TÁC ĐỂ TIẾN HÀNH  
PHƯƠNG PHÁP NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp đồng chuyển hóa nguyên liệu hydrocarbon chứa hydrocarbon không no và rượu béo với hàm lượng cao thành các thành phần của xăng có chỉ số octan cao hoặc hydrocarbon dãy thơm, cũng như chất xúc tác dùng cho phương pháp đồng chuyển hóa này. Phương pháp đồng chuyển hóa các phân đoạn hydrocarbon và oxygenat thành các thành phần có chỉ số octan cao của nhiên liệu hoặc hydrocarbon dãy thơm bao gồm bước cho dòng hydrocarbon đã trộn với oxygenat tiếp xúc với chất xúc tác trong điều kiện áp suất giảm và kèm theo gia nhiệt. Phương pháp này được tiến hành bằng cách sử dụng chất xúc tác chứa zeolit HZSM-5 đã được xử lý bằng nhiệt và hơi nước.



### **Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập**

Sáng chế liên quan đến ngành công nghiệp lọc-hóa dầu, và cụ thể là đề cập đến công nghệ đồng chuyển hóa nguyên liệu hydrocacbon chứa các hydrocacbon không no (xăng nhiệt phân/oligome, v.v.) và các rượu béo (metanol, etanol) và/hoặc các ete của chúng với hàm lượng cao thành các thành phần của xăng có chỉ số octan cao hoặc hydrocacbon dãy thơm (aromatic hydrocarbon: AHC), cũng như các chất xúc tác dùng cho quá trình đồng chuyển hóa này.

### **Tình trạng kỹ thuật của sáng chế**

Bằng độc quyền sáng chế Nga số 2147598, C10G29/04, công bố ngày 20/04/2000, của Trường đại học kỹ thuật dầu, bang Ufa (Ufa State Oil Technical University), mô tả phương pháp loại bỏ các thành phần không no hóa nhựa từ xăng nhiệt phân dựa trên sự chuyển hóa có xúc tác của chúng bằng cách sử dụng chất xúc tác nhôm silicat thành các oligome có điểm sôi cao, sau đó tách chúng ra khỏi hỗn hợp sản phẩm bằng cách cất phân đoạn, khi hơi xăng được tinh chế bằng cách cho tiếp xúc trong thiết bị phản ứng với các oligome tách được trong bước tách sau đó trong vùng tách. Nhược điểm của phương pháp này là có kiểu thiết bị phản ứng phức tạp để đồng thời tạo ra sự chuyển hóa các hợp chất không no và sự tách các oligome ra khỏi sản phẩm chưng cất cần được tinh chế.

Phương pháp tách các hydrocacbon dãy thơm, nghĩa là benzen, toluen, meta-, para- và orthoxylen ra khỏi xăng nhiệt phân được tìm kiếm rộng rãi, được cho là phương pháp duy nhất có thể sử dụng ở thời điểm này, là phương pháp chưng cất chiết phức tạp. Tuy nhiên, sự có mặt của các hydrocacbon no và không no có điểm sôi nằm trong khoảng từ 90 đến 154°C trong xăng nhiệt phân làm cho không thể tách chiết hữu hiệu sản phẩm tinh khiết dùng cho ứng dụng khác của chúng, ví dụ, làm dung môi. Ngoài ra, liên quan đến việc thu hồi styren từ xăng nhiệt phân (monome có thể polyme hóa theo yêu cầu), cần lưu ý rằng phenylaxetylen (phenylacetylene: PA) và styren nhất thiết phải có mặt trong xăng nhiệt phân có sự tương tác tương tự với dung

môi chiết-chưng cất, do các phân tử của chúng có cấu trúc hóa học tương tự nhau. Vì thế, không thể đạt được sự tách hữu hiệu styren ra khỏi PA bằng cách sử dụng phương pháp chưng cất chiết.

Có nhiều kỹ thuật tinh chế – loại bỏ các thành phần hóa nhựa, như dien, trien, và olefin thơm, ra khỏi xăng nhiệt phân. Bằng độc quyền sáng chế Nga số 2011153741, C10G45/02, công bố ngày 20/07/2013, của SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ BV (NL), mô tả phương pháp dựa trên sự hydro hóa chọn lọc xăng nhiệt phân. Ở giai đoạn đầu tiên, diolefin được loại bỏ trong khi hydro hóa ở nhiệt độ thấp trên các chất xúc tác có hoạt tính cao trong quy trình còn được gọi là hydro hóa chọn lọc. Sau khi hydro hóa chọn lọc diolefin, các tạp chất khác, nghĩa là olefin, các thành phần chứa lưu huỳnh và oxy được loại bỏ ở nhiệt độ cao (từ 240 đến 320°C) trong pha khí ở giai đoạn hydro hóa sâu bằng cách sử dụng chất xúc tác niken-molypden, trong bình phản ứng sơ bộ và trên chất xúc tác coban-molypden trong bình phản ứng chính (tương tự quy trình BASF-Scholven). Nhược điểm của phương pháp này là ở chỗ, trên thực tế phương pháp này là quy trình bar bước. Nhược điểm của các phương pháp hydro hóa xăng nhiệt phân này là có chi phí cao do việc sử dụng các chất xúc tác đắt tiền chứa kim loại quý, sự tuần hoàn hydro ở mức cao trong bước hydro hóa pha lỏng, điều này làm tăng mức tiêu thụ năng lượng để tuần hoàn hydro và áp suất của quy trình cao (từ 50 đến 100 bar (từ  $50 \times 10^2$  đến  $100 \times 10^2$  kPa)) trong bước hydro hóa pha lỏng.

Do đó, vẫn cần tìm kiếm phương pháp thay thế không đắt tiền để tinh chế xăng, bao gồm cả xăng nhiệt phân. Một trong số các phương pháp để chuyển hóa xăng nhiệt phân loại xấu và xăng cất trực tiếp có chỉ số octan thấp thành các thành phần xăng có chỉ số octan cao hoặc hydrocarbon dây thơm (AHC) là xử lý đồng thời nguyên liệu hydrocarbon bằng oxygenat. Gần đây, có nhiều sáng chế đã mô tả các phương pháp khác nhau để xử lý đồng thời phân đoạn hydrocarbon và oxygenat, cũng như các chất xúc tác dùng cho quy trình này.

Ví dụ, trong Bằng độc quyền sáng chế Nga số 2163623, C10G35/095, công bố ngày 27/02/2001, của S.I. Kolesnikov, phân đoạn xăng cất trực tiếp có chỉ số octan thấp được trùng chỉnh với sự có mặt của rượu một lần hoặc rượu hai lần với lượng nằm trong khoảng từ 0,2 đến 5,0% trọng lượng. Chất xúc tác dùng cho quá trình này là hỗn hợp cơ học của hai chất xúc tác là chất xúc tác chứa zeolit và chất xúc tác nhôm-

coban (niken) molybden oxit. Quá trình này được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 460 đến 510°C và với lưu lượng theo thể tích của nguyên liệu nằm trong khoảng từ 0,3 đến 0,9 giờ<sup>-1</sup>. Ưu điểm của phương pháp này là có thể làm tăng đáng kể chỉ số octan của xăng cất trực tiếp (tăng lên từ 10 đến 15 điểm) do sự tạo ra lượng bổ sung của các hydrocacbon dãy thơm, nhưng nhược điểm của phương pháp này là độ nhạy cao của chất xúc tác oxit với các tạp chất chứa lưu huỳnh, và độ bền của chất xúc tác zeolit với hơi nước là thấp, hơi nước này được tạo ra trong quá trình chuyển hóa oxygenat.

Bằng độc quyền sáng chế Nga số 2189858, B01J29/40, C07C1/20, công bố ngày 27/09/2002, của công ty New Catalytic Technology CJSC và các đồng tác giả, mô tả chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocacbon lỏng từ oxygenat có trọng lượng phân tử thấp bao gồm cả nhôm silicat loại tinh thể pentasil với tỷ lệ mol của silic oxit với nhôm oxit nằm trong khoảng từ 25 đến 120, natri oxit, kẽm oxit, oxit của các nguyên tố đất hiếm và chất kết dính, trong đó với mỗi giá trị tỷ lệ của silic oxit với nhôm oxit trong nhôm silicat loại tinh thể pentasil tương ứng với khoảng giá trị cụ thể của natri oxit mà khi đó mức độ chuyển hóa của oxygenat cao, không nhỏ hơn 90%.

Nhược điểm của chất xúc tác này là có độ bền thấp với hơi nước được tạo ra trong quá trình đồng chuyển hóa nguyên liệu hydrocacbon và oxygenat, điều này dẫn đến làm mất đi nhanh chóng đặc tính độ bền của chất xúc tác. Ngoài ra, nhược điểm của chất xúc tác này là làm giảm nhanh chóng hoạt tính của nó và do đó cần tái sinh oxy hóa thường xuyên chất xúc tác này.

Bằng độc quyền sáng chế Nga số 2440189, B01J29/40, C07C1/20, công bố ngày 20/02/2012, của công ty Open Joint Stock Company GTL (RU), mô tả phương pháp sản xuất phân đoạn chất thơm có chỉ số octan cao của các hydrocacbon dãy thơm với hàm lượng chất thơm tối đa 50% trọng lượng. Phương pháp này được tiến hành trong bình phản ứng đẳng nhiệt được trang bị ống gia nhiệt và ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 280 đến 320°C, áp suất nằm trong khoảng từ 0,1 đến 1MPa (từ 0,1 x 10<sup>3</sup> đến 1 x 10<sup>3</sup> kPa) kèm theo nguyên liệu được nạp vào bình phản ứng với lưu lượng theo thể tích nằm trong khoảng từ 1 đến 5 giờ<sup>-1</sup> (tính theo chất lỏng) và khí trơ (từ 1000 đến 10000 giờ<sup>-1</sup>). Chất xúc tác là hỗn hợp cơ học của zeolit loại pentasil có môđun silicat của SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nằm trong khoảng từ 18 đến 25, không chứa chất cải biến, được xử lý sơ bộ bằng dung dịch kiềm trong nước, và zeolit loại pentasil có môđun silicat của

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  nằm trong khoảng từ 70 đến 90 được cải biến bằng magie oxit với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 3,0% trọng lượng, hai thành phần này được sử dụng với tỷ lệ nằm trong khoảng từ 1/1 đến 1/10 và chất kết dính với lượng nằm trong khoảng từ 20 đến 25% trọng lượng của chất xúc tác.

Nhược điểm đáng kể của phương pháp này là ở chỗ việc thu hồi sau đó các hydrocacbon dễ thơm riêng biệt (benzen, toluen, xylen) từ phân đoạn chất thơm có chỉ số octan cao của các hydrocacbon dễ thơm cần thiết bị cất chiết tương đối phức tạp, do thành phần của phân đoạn chất thơm có chỉ số octan cao của các hydrocacbon dễ thơm chứa các hydrocacbon không no dư và béo. Ngoài ra, sản phẩm tạo thành chứa duren với lượng nằm trong khoảng từ 3,7 đến 4,3% trọng lượng có điểm nóng chảy cao, khoảng  $80^\circ\text{C}$  và dễ bị kết tinh.

Chất tương tự gần giống với thành phần xúc tác nêu trên là chất xúc tác để sản xuất hydrocacbon lỏng từ ete dimetyl được mô tả trong Bằng độc quyền sáng chế Nga số 2160161, B01J29/46, C07C1/20, công bố ngày 10/12/2000 của công ty New Catalyst Technology CJSC. Chất xúc tác này chứa nhôm silicat loại tinh thể pentasil có tỷ lệ mol của  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  nằm trong khoảng từ 25 đến 100, và lượng còn lại là ion natri tương đương với hàm lượng natri oxit nằm trong khoảng từ 0,05 đến 0,1% trọng lượng, với lượng nằm trong khoảng từ 65 đến 70% trọng lượng, kẽm oxit với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 3,0% trọng lượng, oxit của các nguyên tố đất hiếm (REE) với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 5,0% trọng lượng, coban oxit với lượng nằm trong khoảng từ 0,05 đến 2,5% trọng lượng và chất kết dính với lượng còn lại. Theo phương án khác, chất xúc tác này chứa kẽm oxit với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 3,0% trọng lượng, oxit của các nguyên tố đất hiếm với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 5,0% trọng lượng, đồng cromit với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,3% trọng lượng, nhôm silicat nêu trên với lượng nằm trong khoảng từ 65 đến 70% trọng lượng, và chất kết dính với lượng còn lại.

Nhược điểm của chất xúc tác này là có độ bền với hơi nước thấp, hơi nước này được tạo ra trong khi đồng chuyển hóa nguyên liệu hydrocacbon dễ thơm và oxygenat, điều này dẫn đến làm mất đi nhanh chóng đặc tính độ bền của chất xúc tác. Ngoài ra, nhược điểm của chất xúc tác này là hoạt tính của nó giảm đi nhanh chóng và do đó, cần tái sinh oxy hóa thường xuyên chất xúc tác này.

Giải pháp đã biết gần nhất với giải pháp theo sáng chế là Bằng độc quyền sáng

chế Liên bang Nga số 2544017, B01J29/40, C01C1/20, công bố ngày 10/03/2015 của O.V. Malova và các đồng tác giả, tài liệu này mô tả quy trình thom hóa chất khí có từ 3 đến 4 nguyên tử cacbon, phân đoạn hydrocacbon có chỉ số octan thấp và các rượu béo, cũng như các hỗn hợp của chúng, bao gồm bước cho khí nguyên liệu đã gia nhiệt tiếp xúc với chất xúc tác zeolit ở áp suất và nhiệt độ cao; quy trình này được tiến hành trong bình phản ứng đẳng nhiệt với nhiệt độ chất xúc tác nằm trong khoảng từ 400 đến 500°C và áp suất nằm trong khoảng từ 1 đến 18 bar ( $1 \times 10^2$  đến  $18 \times 10^2$  kPa) trong khi chất xúc tác tầng cố định được cho tiếp xúc với khí nguyên liệu được hóa hơi và gia nhiệt trong thiết bị gia nhiệt sơ bộ đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 150 đến 250°C với lưu lượng theo thể tích nằm trong khoảng từ 300 đến 1500 giờ<sup>-1</sup>. Ví dụ 8 của tài liệu đã biết mô tả ví dụ về phương pháp chuyển hóa phân đoạn chất khí chứa olefin, cụ thể là phân đoạn hỗn hợp của propan-propylen và butan-butylen chứa 60,2% trọng lượng olefin, và isopropanol, trong đó ở nhiệt độ  $T = 450^\circ\text{C}$  và áp suất  $P = 6$  bar ( $6 \times 10^2$  kPa), hiệu suất xăng của phần hydrocacbon trong nguyên liệu là 78,2%, trong khi nồng độ của các hydrocacbon dãy thom trong xăng là 91,2%. Chất xúc tác của phương pháp được đề xuất chứa hỗn hợp cơ học của hai zeolit loại pentasil có môđun silic oxit ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) bằng 20 và 82, chất xúc tác này được cải biến bằng các oxit của nguyên tố đất hiếm với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 2,0% trọng lượng (đối với zeolit thứ nhất) và magie oxit với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 5,0% trọng lượng (đối với zeolit thứ hai) và chứa natri oxit với lượng còn lại bằng 0,04% trọng lượng, trong đó các zeolit được sử dụng với tỷ lệ trọng lượng nằm trong khoảng từ 1,7/1 đến 2,8/1, và chất kết dính (với lượng nằm trong khoảng từ 20 đến 25% trọng lượng) chứa hỗn hợp của nhôm oxit và silic oxit.

Nhược điểm của phương pháp này là nhiệt độ quy trình cao (lên đến 500°C), điều này làm gia tăng mức độ tạo thành các phân đoạn  $\text{C}_1\text{-C}_2$  hydrocacbon, cũng như không thể sử dụng các phân đoạn hydrocacbon có hàm lượng hợp chất không no cao như dien, styren, v.v., ví dụ, phân đoạn butan-butylen chứa các hợp chất butadien, làm nguyên liệu, do hỗn hợp chất xúc tác này chứa các zeolit có môđun thấp ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$ ) có tính axit mạnh, điều này thúc đẩy quá trình oligome của dien mạnh để tạo ra oligome có trọng lượng phân tử cao, dẫn đến làm mất hoạt tính của chất xúc tác nhanh chóng.

### **Bản chất kỹ thuật của sáng chế**

Mục đích chung của sáng chế và kết quả kỹ thuật cần thiết đạt được bằng cách sử dụng giải pháp theo sáng chế là đề xuất phương pháp mới và hữu hiệu để tinh chế (trùng chỉnh) các phân đoạn hydrocacbon khác nhau, bao gồm cả xăng nhiệt phân, xăng oligome và xăng crackinh có xúc tác và hỗn hợp của chúng với các phân đoạn xăng có nguồn gốc khác nhau, ví dụ, xăng cất trực tiếp, trong đó với hiệu suất cao từ 89 đến 120% so với xăng ban đầu, phân đoạn của các hydrocacbon dây thơm được tạo ra với hàm lượng hydrocacbon dây thơm có từ 7 đến 8 nguyên tử cacbon cao hơn, các chất này có thể được sử dụng trực tiếp làm chất phụ gia có chỉ số octan cao dùng cho nhiên liệu của động cơ, cũng như để sản xuất các hydrocacbon dây thơm riêng biệt (benzen, toluen, xylen và trimetylbenzen) bằng cách chưng cất đơn giản có chi phí rẻ tiền hơn phương pháp cất chiết.

Mục đích chung của sáng chế và kết quả kỹ thuật cần thiết đạt được bằng cách sử dụng giải pháp theo sáng chế cũng là đề xuất thành phần mới của chất xúc tác, có tác dụng ở áp suất cao và chịu được tác dụng của hơi nước, và đồng thời tạo ra tính ổn định của chất xúc tác trong thời gian dài tăng lên (độ dài của chu trình) khi được sử dụng đối với nguyên liệu không thuận tiện như xăng nhiệt phân, xăng oligome và xăng crackinh có xúc tác chứa các hydrocacbon không no hóa nhựa với hàm lượng cao, cũng như hỗn hợp của chúng với phân đoạn hydrocacbon khác nhau.

Mục đích và kết quả kỹ thuật cần thiết khi sử dụng giải pháp theo sáng chế đạt được bằng phương pháp đồng chuyển hóa phân đoạn hydrocacbon và oxygenat thành các thành phần có chỉ số octan cao của nhiên liệu hoặc hydrocacbon dây thơm bao gồm bước cho dòng hydrocacbon đã trộn với oxygenat tiếp xúc với chất xúc tác trong điều kiện áp suất giảm và kèm theo gia nhiệt. Theo sáng chế, phương pháp này được tiến hành trong các điều kiện để chuyển hóa tối đa nguyên liệu hydrocacbon không no thành hydrocacbon dây thơm bằng cách sử dụng chất xúc tác chứa zeolit HZSM-5 đã được xử lý bằng nhiệt và hơi nước, trong đó nguyên liệu hydrocacbon này là hỗn hợp của các phân đoạn hydrocacbon, bao gồm cả phân đoạn chứa olefin với lượng tối đa 85% trọng lượng, và oxygenat được sử dụng ở dạng tinh khiết hoặc dưới dạng hỗn hợp của nó với nước theo tỷ lệ thể tích của nước với oxygenat bằng 1:2-10, trong đó phương pháp này được tiến hành ở áp suất nằm trong khoảng từ 1 đến 50 bar (từ  $1 \times 10^2$  đến  $50 \times 10^2$  kPa), tốt hơn là ở áp suất 3 bar ( $3 \times 10^2$  kPa), ở nhiệt độ nằm trong

khoảng từ 290 đến 460°C, tốt hơn là ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 365 đến 420°C, trong hỗn hợp có tỷ lệ thể tích của phân đoạn hydrocacbon với dung dịch oxygenat trong nước bằng 1:0,1-1 với tốc độ nạp liệu theo khối lượng của hỗn hợp này nằm trong khoảng từ 0,5 đến 4 giờ<sup>-1</sup>, và xăng nhiệt phân và xăng oligome, phân đoạn nhẹ của xăng crackinh có xúc tác có điểm sôi cuối tối đa bằng 150°C, và phân đoạn hydrocacbon cất trực tiếp, chứa các thành phần có điểm sôi nằm trong khoảng từ 25 đến 200°C, phân đoạn chứa C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub> olefin, được sử dụng làm nguyên liệu hydrocacbon, trong khi hỗn hợp của các zeolit nhóm pentasil có các môđun silicat khác nhau, cụ thể là zeolit có tỷ lệ SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nằm trong khoảng từ 15 đến 30, đã được xử lý từ trước bằng dung dịch kiềm trong nước và được cải biến bằng các oxit của nguyên tố đất hiếm (REE) với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 2,0% trọng lượng, và zeolit có tỷ lệ SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nằm trong khoảng từ 50 đến 85 với lượng còn lại là natri oxit nằm trong khoảng từ 0,04 đến 0,15% trọng lượng, hai thành phần zeolit này được sử dụng với tỷ lệ nằm trong khoảng từ 1,7/1 đến 2,8/1 làm zeolit HZSM-5, trong đó cùng với nguyên liệu hydrocacbon, nước được cung cấp với tỷ lệ thể tích của nước: hydrocacbon = 1: 10-50.

Mục đích và kết quả kỹ thuật cần thiết khi sử dụng giải pháp theo sáng chế cũng đạt được bằng chất xúc tác để tiến hành phương pháp đồng chuyển hóa phân đoạn hydrocacbon và oxygenat thành các thành phần có chỉ số octan cao của nhiên liệu hoặc hydrocacbon dầy thơm bằng cách sử dụng phương pháp được đề xuất, chất xúc tác gồm zeolit HZSM-5 có môđun silicat của SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nằm trong khoảng từ 50 đến 81,9 với lượng còn lại là natri oxit nằm trong khoảng từ 0,04 đến 0,15% trọng lượng đã được xử lý bằng nhiệt và hơi nước trước bước điều chế chất xúc tác, với lượng nằm trong khoảng từ 65 đến 69,8% trọng lượng, kẽm oxit với lượng nằm trong khoảng từ 1,5 đến 2% trọng lượng, oxit của các nguyên tố đất hiếm với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 2% trọng lượng, oxit và/hoặc sulfua của các kim loại nhóm VIII với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1% trọng lượng, chất kết dính với lượng còn lại cho đủ 100%, trong đó chất kết dính này là hỗn hợp của nhôm oxit với lượng nằm trong khoảng từ 30,1 đến 69,9% trọng lượng và silic oxit với lượng nằm trong khoảng từ 69,9 đến 30,1% trọng lượng.

#### **Mô tả văn tắt hình vẽ**



Fig.1 thể hiện số liệu thu được từ nghiên cứu biểu đồ phân tích nhiệt trọng lượng đối với các mẫu chất xúc tác thu được từ ví dụ 1 (hình A) và ví dụ 4 (hình B) sau khi sử dụng trong 82 và 56 giờ.

### Mô tả chi tiết sáng chế

Chất xúc tác được điều chế như sau. Zeolit loại pentasil (HZSM-5 có môđun silic oxit của  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  nằm trong khoảng từ 70 đến 81,9 với lượng còn lại là natri oxit nằm trong khoảng từ 0,04 đến 0,15% trọng lượng) ở dạng bột được loại bỏ aluminat sơ bộ bằng cách xử lý bằng nhiệt và hơi nước trong dòng không khí ẩm có áp suất riêng phần của hơi nước nằm trong khoảng từ 10 đến 60 kPa ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 500 đến 550°C, và sau đó zeolit và chất kết dính thu được được trộn lẫn bằng cách bất kỳ như khuấy, khuấy trộn hoặc cách khác. Chất kết dính là hỗn hợp cơ học của boehmit giả và thủy tinh thạch anh mà trong khi nung cuối tạo ra hỗn hợp của nhôm oxit (30,1 - 69,9% trọng lượng) và silic oxit (69,9-30,1% trọng lượng). Ngoài ra, hỗn hợp zeolit-chất kết dính được ép đùn để tạo hạt, các hạt này được làm khô trong không khí ở nhiệt độ 90°C và được nung ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 450 đến 500°C trong thời gian từ 2 đến 4 giờ. Chất nền xúc tác được cải biến bằng các kim loại nhóm II và III trong khi tẩm đồng thời các hạt, tùy theo dung lượng ẩm, bằng dung dịch nước chứa kẽm nitrat và hỗn hợp các nguyên tố đất hiếm (REE). Phương pháp được đề xuất sử dụng REE cô đặc có thành phần sau: lantan nitrat (50-60%), xeri (8 - 10%), praseodym (1 - 2%) và neodim (lượng còn lại). Ngoài ra, chất xúc tác được trộn lẫn với oxit và/hoặc sulfua của các kim loại nhóm VIII, tốt hơn nếu là niken. Sau các công đoạn này, chất xúc tác thành phẩm được nung cuối trong không khí ở nhiệt độ 550°C trong thời gian từ 2 đến 4 giờ.

Đã quan sát được rằng khi nhôm oxit được sử dụng làm chất kết dính, trong quá trình sử dụng chất xúc tác, nó được chuyển hóa thành hydroxit và chất xúc tác này bị mất đặc tính độ bền của nó, nhưng khi silic oxit được sử dụng, các lỗ xốp trong lớp nền nhỏ đủ để các chất phản ứng đến được các vị trí có hoạt tính của zeolit HZSM-5. Trong khi đó, khi được sử dụng cùng nhau, chất kết dính này có đặc tính tạo ra các lỗ xốp cần thiết và tính chất cơ học của nó tăng lên sau khi xử lý bằng nhiệt và hơi nước. Đồng thời, các thành phần rẻ tiền và dễ kiếm được sử dụng, ví dụ, so với ziricon oxit. Quan sát được hiệu quả tương tự đối với zeolit, cụ thể là khi việc xử lý bằng nhiệt và

hơi nước của nó cần được tiến hành trước khi nó được trộn với các thành phần của chất kết dính được tạo ra trong khi xử lý nhiệt. Khi xử lý bằng nhiệt và hơi nước, các vị trí có hoạt tính của axit (Lewis và Brønsted) cần thiết cho phản ứng được tạo ra trong zeolit. Chính xác là do yêu cầu này, và do các thành phần ban đầu của chất kết dính này là hỗn hợp của natri silicat và nhôm oxit, sản phẩm hỗn hợp thu được có thể được sử dụng trong thời gian dài trong môi trường hơi nước quá nhiệt, trong khi các đặc tính xúc tác của zeolit được bảo toàn và cấu trúc có độ xốp trung bình (các kênh vận chuyển để chất phản ứng đến được vị trí có hoạt tính của zeolit HZSM-5) được tạo ra trong vật liệu hỗn hợp này. Sau khi tái sinh chất xúc tác bằng hỗn hợp của nitơ và oxy sau 200 giờ thử nhất của chu trình sử dụng chất xúc tác trong môi trường chứa hơi nước quá nhiệt hoặc sau khi xử lý bằng nhiệt và hơi nước bổ sung ở nhiệt độ 600°C, thu được chất xúc tác bằng phương pháp đã mô tả trên đây, quan sát thấy sự gia tăng đặc tính độ bền của chất xúc tác này. Do độ bền ép cơ học của các hạt chất xúc tác tăng lên từ 5,5MPa đến 8,7MPa mà không có sự thay đổi về các đặc tính chức năng khác của nó (sự thay đổi về hiệu suất xăng cùng với đặc tính va chạm tăng lên trong khi duy trì tính chọn lọc đối với các hợp chất alkyl dãy thơm, trong khoảng độ dài của chu trình).

Cần lưu ý rằng khi nhôm oxit với lượng nhỏ hơn 30,1% trọng lượng được sử dụng trong chất kết dính, sự kết hợp các đặc tính có tính axit của zeolit HZSM-5 được sử dụng trong chất xúc tác và nhôm oxit làm một thành phần có hoạt tính của chất xúc tác, là cần thiết để thu được sản phẩm có chất lượng cao (xăng đồng xử lý) với hàm lượng hydrocacbon dãy thơm mong muốn, không được đảm bảo.

Khi sử dụng nhôm oxit trong chất kết dính với lượng lớn hơn 69,9% trọng lượng, trong khi sử dụng chất xúc tác, chất xúc tác này bị mất đặc tính độ bền của nó do sự chuyển hóa một phần nhôm oxit thành nhôm hydroxit.

Cũng cần lưu ý rằng khi silic oxit được sử dụng trong chất kết dính với lượng nhỏ hơn 30,1% trọng lượng, độ bền cần thiết của hạt chất xúc tác không đạt được.

Khi silic oxit được sử dụng với lượng lớn hơn 69,9% trọng lượng, các lỗ cần thiết (kênh vận chuyển) không được tạo ra trong chất kết dính với lượng đủ để các chất phản ứng đến được vị trí có hoạt tính của zeolit HZSM-5.

Cũng cần lưu ý rằng khi zeolit HZSM-5 được sử dụng có môđun silicat của  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  nằm trong khoảng từ 70 đến 81,9 được xử lý bằng nhiệt và hơi nước trước

công đoạn điều chế chất xúc tác với lượng nhỏ hơn 65,0% trọng lượng, hoạt tính của chất xúc tác giảm đi. Khi zeolit nêu trên được sử dụng với lượng lớn hơn 69,8% trọng lượng, độ bền cần thiết của hạt chất xúc tác được sử dụng ở nhiệt độ cao với sự có mặt của hơi nước không đạt được.

Dấu hiệu khác biệt của chất xúc tác là trong quá trình điều chế của nó, zeolit HZSM-5 xác định đặc tính xúc tác của chất xúc tác thành phẩm đã được xử lý bằng nhiệt và hơi nước, làm tăng đáng kể độ bền của nó với hơi nước và, ngoài ra, hỗn hợp của silic oxit và nhôm oxit được sử dụng làm chất kết dính sẽ tạo ra tính ổn định bổ sung cho chất xúc tác (bao gồm cả độ bền cơ học tăng lên) trong quá trình chuyển hóa ở nhiệt độ cao với sự có mặt của nước, ngoài nguyên liệu. Ngoài ra, đặc điểm của chất xúc tác là chất xúc tác zeolit được kiểm soát về tính axit bằng cách cho thêm kẽm và oxit đất hiếm để cho phép tiến hành đồng thời các phản ứng thơm hóa của các hydrocacbon không no  $C_5-C_{10}$ , và các phản ứng alkyl hóa của các chất thơm thấp nhất (ví dụ, benzen, toluen) với các phân đoạn metyl của metanol và/hoặc với etylen và propylen được tạo ra (tại chỗ) trong khi chuyển hóa metanol, điều này dẫn đến sự tạo ra phân đoạn hydrocacbon dãy thơm có hàm lượng chất thơm có 8 nguyên tử cacbon cao, mà sau đó chất này có thể được sử dụng trong lĩnh vực tổng hợp hữu cơ.

Việc lựa chọn chất xúc tác chỉ chứa zeolit có tính axit trung bình và môđun cao ( $SiO_2/Al_2O_3$  nằm trong khoảng từ 70 đến 81,9), cũng như việc lựa chọn quy trình ở áp suất thấp, cho phép làm giảm cường độ oligome hóa các hợp chất olefin  $C_6-C_{10}$  có mặt với lượng lớn trong xăng nhiệt phân và xăng oligome, trong khi làm tăng mức độ góp phần thơm hóa của các thành phần này vào sản phẩm được tạo ra. Nói chung, đã biết rằng các oligome có trọng lượng phân tử cao có từ 12 đến 20 nguyên tử cacbon (hoặc nhiều hơn) là các tiền chất của than cốc.

Sự kết hợp tất cả các dấu hiệu của chất xúc tác nêu trên cho phép giải quyết vấn đề kỹ thuật cụ thể và đạt được kết quả kỹ thuật mong muốn.

Phương pháp đã đề xuất có thể sử dụng xăng nhiệt phân có hàm lượng hợp chất thơm và không no cao, phân đoạn chứa olefin của xăng có chỉ số octan thấp, bao gồm cả xăng oligome, phân đoạn nhẹ của xăng crackinh có xúc tác (có điểm sôi cuối tối đa bằng  $150^\circ C$ ), và phân đoạn hydrocacbon cất trực tiếp, các sản phẩm tinh chế được từ quá trình cất chiết các hydrocacbon dãy thơm, phân đoạn có từ 5 đến 6 nguyên tử cacbon của quá trình trùng chính xăng, và hỗn hợp của chúng, làm phân đoạn hydrocac-

bon.

Phương pháp đồng chuyển hóa phân đoạn hydrocacbon và oxygenat được tiến hành ở áp suất nằm trong khoảng từ 1 đến 5 bar (từ  $1 \times 10^2$  đến  $5 \times 10^2$  kPa, tốt hơn là ở áp suất 3 bar ( $3 \times 10^2$  kPa), và ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 365 đến 460°C. Phương pháp được đề xuất khác biệt ở chỗ phương pháp này được tiến hành bằng cách sử dụng chất xúc tác chứa zeolit HZSM-5 đã được xử lý bằng nhiệt và hơi nước, và oxygenat, tốt hơn nếu là metanol hoặc etanol được pha loãng bằng nước, được sử dụng làm một phần của nguyên liệu, mà cuối cùng là làm tăng hiệu suất và/hoặc nồng độ hydrocacbon dễ thơm trong sản phẩm lỏng, cũng như làm giảm sự tạo ra than cốc và, do đó, làm tăng độ dài chu trình sử dụng chất xúc tác khi thực hiện trên nguyên liệu hydrocacbon là olefin.

### Ví dụ thực hiện sáng chế

Cụ thể hơn, sáng chế đã đề xuất được mô tả qua các ví dụ sau đây, các ví dụ này được đưa ra chỉ nhằm mục đích minh họa và không làm giới hạn phạm vi của sáng chế.

Ví dụ 1. quy trình được tiến hành trong bình phản ứng có dòng đẳng nhiệt được gia nhiệt bằng ống gia nhiệt ngoại vi trong khi tiếp xúc với 100 cm<sup>3</sup> chất xúc tác (chiều cao lớp xúc tác bằng 25cm) được gia nhiệt đến 420°C cùng với nguyên liệu gồm 2 dòng: xăng nhiệt phân (từ nhà máy lọc dầu Ufa) và dung dịch metanol 70% trong nước, hỗn hợp này được trộn lẫn trong máy trộn là vùng tiếp xúc sơ bộ (các hạt thạch anh được cho vào bình phản ứng ở lớp chất xúc tác phía trước). Tốc độ dòng của xăng nhiệt phân và dung dịch metanol trong nước tương ứng là 50 và 65 ml/giờ. Mức độ chuyển hóa metanol là 100% ở thời điểm ban đầu sau khi bắt đầu (6 giờ đầu tiên). Thử nghiệm được tiến hành cho đến khi quan sát thấy sự giảm mức độ chuyển hóa metanol từ 100 xuống 95%. Sản phẩm xúc tác dạng lỏng được tạo ra trong quá trình thử nghiệm được làm nguội đến nhiệt độ 18°C và được tách thành hydrocacbon (xăng) và pha nước, làm ổn định các khí khi kết thúc thử nghiệm.

Phân đoạn hydrocacbon được làm biến chất ở nhiệt độ trong phòng trong 30 phút và được phân tích bằng cách sử dụng thiết bị sắc ký Crystallux trong khi sử dụng cột mao dẫn SE-30 (30m) và thiết bị phát hiện FID. Hàm lượng metanol trong pha nước được xác định bằng cách sắc ký sử dụng cột đã nạp Heyesep-Q (m 3) và thiết bị

phát hiện TCD.

Ví dụ 2. Quy trình được thực hiện như trong ví dụ 1, ngoại trừ việc sử dụng xăng oligome (được sản xuất bởi công ty Orlen Lietuva) và dung dịch etanol 50% trong nước. Tốc độ dòng của xăng oligome và dung dịch etanol trong nước tương ứng là 120 và 30 ml/giờ.

Ví dụ 3. Quy trình được thực hiện như trong ví dụ 1, ngoại trừ việc sử dụng phân đoạn hỗn hợp gồm 50% thể tích của phân đoạn nhẹ của xăng crackinh có xúc tác (từ nhà máy lọc dầu Ufa) có điểm sôi ban đầu bằng 110°C, và lượng còn lại là phân đoạn của sản phẩm ngưng tụ chất khí có điểm sôi cuối bằng 150°C và metanol 90% trong nước. Tốc độ dòng của phân đoạn xăng cất trực tiếp và dung dịch metanol trong nước tương ứng là 100 và 40 ml/giờ. Phân đoạn hỗn hợp nêu trên chứa các hydrocacbon dien và trien  $C_5+$  với lượng tối đa nằm trong khoảng từ 0,3 đến 0,5% trọng lượng. Thử nghiệm về thời hạn sử dụng được tiến hành trong thời gian dài (440 giờ). Nhiệt độ của quá trình trong khi thử nghiệm được tăng thêm 5°C khi mức độ chuyển hóa metanol giảm đến 95%.

Ví dụ 4. Quy trình được thực hiện như trong ví dụ 1, ngoại trừ việc sử dụng nguyên liệu là phân đoạn butan-butylen (butane-butylene fraction: BBF) chứa các hợp chất buten với lượng 83% trọng lượng, bao gồm cả các hợp chất butadien với lượng 0,3% trọng lượng. Phân đoạn BBF và dung dịch metanol 98% trong nước được nạp với tốc độ tương ứng là 30 và 330 ml/giờ.

Ví dụ 5. Quy trình được thực hiện như trong ví dụ 1, chỉ khác là thay thế tốc độ nạp dung dịch metanol 70% trong nước bằng 65ml/giờ, metanol loại tinh khiết được nạp với tốc độ dòng bằng 50ml/giờ.

Chất xúc tác được sử dụng trong các ví dụ từ 1 đến 4 có thành phần (theo % trọng lượng) sau đây:

- zeolit HZSM-5 có môđun silicat của  $SiO_2/Al_2O_3=81,9$  với lượng còn lại là natri oxit bằng 0,04% trọng lượng được xử lý bằng nhiệt và hơi nước trước bước điều chế chất xúc tác: 69,8% trọng lượng.
- Kẽm oxit: 2% trọng lượng.
- Oxit REE: 1,5% trọng lượng.
- Niken oxit: 0,5% trọng lượng.

- Chất kết dính (hỗn hợp của nhôm oxit: 50% trọng lượng và silic oxit: 50% trọng lượng), lượng còn lại cho đủ 100%.

Các điều kiện xử lý và tỷ lệ các thành phần chính của nguyên liệu hydrocarbon và sản phẩm dạng lỏng thu được bằng cách sử dụng quy trình theo sáng chế (các ví dụ từ 1 đến 3), và qua ví dụ so sánh (số 4) được thể hiện cụ thể trong Bảng 1.

Bảng 1

|                                                                | BBF | Xăng nhiệt phân | Xăng oligome | Phân đoạn hỗn hợp gồm hỗn hợp của phân đoạn nhẹ của xăng crackinh có xúc tác, 50% thể tích, và lượng còn lại là sản phẩm ngưng tụ chất khí nhẹ | Ví dụ 1             | Ví dụ 2             | Ví dụ 3             | Ví dụ 4              | Ví dụ 5             |
|----------------------------------------------------------------|-----|-----------------|--------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|---------------------|
| Nhiệt độ, °C                                                   |     |                 |              |                                                                                                                                                | 420-450             | 380                 | 365-390             | 290-330              | 420-460             |
| Áp suất, kPa                                                   |     |                 |              |                                                                                                                                                | 5 x 10 <sup>2</sup> | 1 x 10 <sup>2</sup> | 3 x 10 <sup>2</sup> | 20 x 10 <sup>2</sup> | 5 x 10 <sup>2</sup> |
| <b>Các thành phần của phân đoạn hydrocarbon, % trọng lượng</b> |     |                 |              |                                                                                                                                                |                     |                     |                     |                      |                     |
| Tổng hàm lượng của các hydrocarbon dễ thơm, bao gồm:           | 0   | 87,2            | 8,1          | 3,75                                                                                                                                           | 89                  | 70,1                | 68,4                | 15,8                 | 90                  |
| Benzen (C6)                                                    | -   | 36,51           | 3,3          | 0,45                                                                                                                                           | 13,3                | 8,2                 | 2,7                 | 0,2                  | 13,3                |
| Toluen (C7)                                                    | -   | 18,86           | 2,1          | 3,17                                                                                                                                           | 24,5                | 23,7                | 16,7                | 0,5                  | 24,5                |
| Etylbenzen + xylene (C8)                                       | -   | 4,65            | 1,9          | 0,13                                                                                                                                           | 28,3                | 26,6                | 27,9                | 2,4                  | 28,2                |
| Olefin C <sub>5</sub> -C <sub>9</sub>                          | 0   | 7,2             | 0,5          | -                                                                                                                                              | 11,4<br>8           | 11,6                | 21,0                | 20                   | 0,3                 |
| Iso- và n-parafin, naphten C <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>      | 0   | 7               | 56,1         | 83,96                                                                                                                                          | 4,4                 | 14,2                | 30,8                | 64,2                 | 5,7                 |
| n-butan                                                        | 12  | -               | -            | -                                                                                                                                              | -                   | -                   | -                   | -                    | -                   |
| Isobutan                                                       | 4,5 | -               | -            | -                                                                                                                                              | -                   | -                   | -                   | -                    | -                   |
| Olefin C4                                                      | 83  | -               | -            | -                                                                                                                                              | -                   | -                   | -                   | -                    | -                   |

|                                             | BBF | Xăng nhiệt phân | Xăng oligome | Phân đoạn hỗn hợp gồm hỗn hợp của phân đoạn nhẹ của xăng crackinh có xúc tác, 50% thể tích, và lượng còn lại là sản phẩm ngưng tụ chất khí nhẹ | Ví dụ 1 | Ví dụ 2 | Ví dụ 3   | Ví dụ 4 | Ví dụ 5 |
|---------------------------------------------|-----|-----------------|--------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|---------|-----------|---------|---------|
|                                             |     |                 |              |                                                                                                                                                |         |         |           |         |         |
| <b>Các dấu hiệu</b>                         |     |                 |              |                                                                                                                                                |         |         |           |         |         |
| Hiệu suất xăng so với xăng ban đầu, %       | -   | -               | -            | -                                                                                                                                              | 120     | 108,9   | 89,1      | 89,6    | 120,2   |
| Tính ổn định của chất xúc tác sử dụng, giờ* | -   | -               | -            | -                                                                                                                                              | 82      | 70      | 110/400** | 120     | 56      |

\* - Tính ổn định được đánh giá bằng thời gian của chất xúc tác hoạt động cho đến khi có sự giảm mức độ chuyển hóa oxygenat từ 100 đến 98%.

\*\* Thời gian được cố định ở thời điểm nhiệt độ tăng ở cuối lớp chất xúc tác từ 385 đến 390°C.

Bảng 1 cho thấy rằng trong trường hợp phương án của phương pháp theo ví dụ 1, nồng độ styren giảm đáng kể (hơn 10 lần) (giảm đến 0,15%) trong phân đoạn hydrocarbon dây thơm tạo thành, tuy nhiên, không phát hiện được các hợp chất không no như dien, trien, và inden trong các phân đoạn tạo thành.

Hiệu suất của sản phẩm dạng lỏng thu được và hàm lượng hydrocarbon dây thơm trong đó là cao hơn đáng kể (tương ứng là 120,0% và 95,1) so với các phương pháp đã biết để chuyển hóa olefin từ hỗn hợp của PPF và BBF theo tỷ lệ 50/50 (tương ứng là 78,2 và 91,8%).

Ngoài ra, Bảng 1 cho thấy rằng trong trường hợp phương án của phương pháp theo ví dụ 2, trong quá trình chuyển hóa xăng oligome chứa tối đa 40% olefin, nhưng khác biệt về thành phần hóa học với xăng nhiệt phân, hiệu suất của sản phẩm dạng lỏng (108,9%) đạt được cũng cao hơn so với các phương pháp đã biết. Khi nhiệt độ

tăng lên, hàm lượng chất thơm sẽ chỉ tăng lên 80%, do hiệu suất của hydrocacbon lỏng giảm đi.

Ngoài ra, Bảng 1 cho thấy rằng trong trường hợp phương án của phương pháp theo ví dụ 3, trong quá trình chuyển hóa hỗn hợp xăng, hiệu suất của sản phẩm dạng lỏng đạt được cũng cao hơn (89,1%) so với hiệu suất theo các phương pháp đã biết.

Bảng 1 cũng cho thấy rằng trong trường hợp phương án của phương pháp theo ví dụ 4, trong quá trình cất phân đoạn butylen, hiệu suất của sản phẩm dạng lỏng đạt được cũng cao hơn (89,6%) so với hiệu suất theo các phương pháp đã biết, với hàm lượng các chất thơm và olefin thấp, điều này cho phép sử dụng sản phẩm làm thành phần có chỉ số octan cao với hàm lượng các chất thơm và olefin giảm. Chỉ số octan thu được bằng phương pháp theo sáng chế đối với sản phẩm dạng lỏng tạo thành là 95,6 đơn vị.

Các thử nghiệm về thời hạn sử dụng của ví dụ 3 ở nhiệt độ ban đầu bằng 365°C cho thấy rằng chất xúc tác có thể hoạt động hữu hiệu trong 440 giờ trong khi vẫn đảm bảo hiệu suất chuyển hóa metanol 100% và hiệu suất xăng thu được cao hơn với hàm lượng các hydrocacbon dãy thơm cao hơn (so với hiệu suất xăng ban đầu khoảng 102%), trong đó nhiệt độ của quy trình ở mức vừa phải và không cao hơn 390°C. Cần lưu ý rằng khi nhiệt độ quy trình tăng lên đến 420°C và áp suất được giảm từ 3 bar ( $3 \times 10^2$  kPa) xuống áp suất khí quyển, hàm lượng hydrocacbon dãy thơm có thể tăng lên tới đa 80%, trong khi hiệu suất của sản phẩm dạng lỏng không nhỏ hơn 89% so với phân đoạn hydrocacbon ban đầu.

Ngoài ra, nồng độ iso-, n-paraffin, C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> naphthen, và olefin được giảm đáng kể (giảm đi vài lần) trong xăng được tạo ra trong các ví dụ 1 và 5 (xem Bảng 1). Điều này tạo điều kiện thuận lợi cho việc tách các hydrocacbon C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> dãy thơm và không cần quy trình cất chiết đắt tiền.

So sánh quá trình chuyển hóa xăng nhiệt phân bằng cách sử dụng phương pháp được đề xuất (ví dụ 1) và phương pháp theo ví dụ 5, trong đó metanol tinh khiết được sử dụng thay cho dung dịch metanol trong nước, cho thấy rằng trong ví dụ 1, thời gian hoạt động ổn định của chất xúc tác được tăng lên đáng kể (tăng 1,5 lần) so với ví dụ 5, trong đó tỷ lệ thành phần của sản phẩm thu được gần như không bị thay đổi.

Fig.1 thể hiện biểu đồ so sánh được tạo ra bằng cách đốt cạn than cốc theo chương trình nhiệt, các mẫu chất xúc tác của ví dụ 1 được đề xuất trong sáng chế và



của ví dụ 5. Khi chúng được so sánh, rõ ràng là việc sử dụng chất phụ gia nước với oxygenat (metanol) dẫn đến làm giảm đáng kể lượng than cốc trong các mẫu chất xúc tác (7,9% thay vì 9,9%), mà cuối cùng dẫn đến làm tăng thời gian hoạt động ổn định của chất xúc tác (xem Bảng 1).

Trong phương pháp được đề xuất theo sáng chế, nước có mặt cả ở dạng một phần của dung dịch rượu trong nước, và được tạo ra trong quá trình chuyển hóa sau đó, trong trường hợp này, tác dụng tích cực trong việc làm giảm mức độ cốc hóa xuất hiện chủ yếu trong lớp phía trước của chất xúc tác (với giả sử rằng có sự chuyển hóa hóa học cơ bản của nguyên liệu).

Do đó, tổ hợp của tất cả các dấu hiệu của chất xúc tác nêu trên và phương pháp đồng chuyển hóa phân đoạn hydrocacbon và oxygenat thành các thành phần có chỉ số octan cao của nhiên liệu hoặc hydrocacbon dây thơm tương ứng cho phép giải quyết vấn đề kỹ thuật chung và đạt được kết quả kỹ thuật chung mong muốn thu được theo phương án của sáng chế như sau:

- cải thiện năng suất và nồng độ của các hydrocacbon dây thơm trong sản phẩm dạng lỏng, trong đó bước tách tiếp theo của các chất thơm có từ 6 đến 8 nguyên tử cacbon riêng biệt không cần phương pháp cất chiết rất đắt tiền, do phương pháp theo sáng chế cho phép làm giảm đáng kể nồng độ iso-parafin, n-parafin, olefin, và C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> naphten sôi trong khoảng nhiệt độ của các hydrocacbon dây thơm được tách.
- kéo dài chu trình sử dụng của chất xúc tác khi thực hiện trên nguyên liệu hydrocacbon chứa olefin.
- đơn giản hóa việc thiết kế quy trình bằng cách sử dụng áp suất thấp (kể cả áp suất khí quyển).

Ngoài ra, theo phương án của phương pháp này, thay vì sử dụng rượu tinh khiết, có thể sử dụng oxygenat rẻ hơn, ví dụ, metanol thô có hàm lượng rượu tối đa 85%, và chất thải của ngành sản xuất nước giải khát. Cần lưu ý rằng, theo phương án của phương pháp được đề xuất, có sự giảm đáng kể hàm lượng lưu huỳnh trong phân đoạn hydrocacbon dây thơm tạo thành (xem Bảng 2), điều này cũng quan trọng, do phân đoạn của các hydrocacbon dây thơm có thể được sử dụng sau đó làm thành phần của xăng có chỉ số octan cao.

Bảng 2. sự thay đổi về hàm lượng lưu huỳnh trong các sản phẩm của quá trình chuyển hóa xăng nhiệt phân

| Mô tả sản phẩm                                 | Hàm lượng lưu huỳnh,<br>% trọng lượng |
|------------------------------------------------|---------------------------------------|
| Xăng nhiệt phân                                | 0,0063                                |
| Sản phẩm của quá trình chuyển hóa theo ví dụ 1 | 0,001                                 |

Giải pháp theo sáng chế đã mô tả trên đây có thể được sử dụng trong ngành công nghiệp lọc-hóa dầu để sản xuất các thành phần có chỉ số octan cao của xăng hoặc nền (thành phần chính) của chúng cũng như để sản xuất các hydrocacbon dãy thơm riêng biệt (benzen, toluen, xylen) được tách bằng cách sử dụng quá trình chưng cất đơn giản và là các dung môi và chất phản ứng rất cần thiết để sản xuất các hợp chất hữu cơ phức tạp hơn, như cumen.

Giải pháp theo sáng chế có thể được sử dụng để xử lý xăng nhiệt phân là nguyên liệu để sản xuất benzen, toluen, xylen hoặc các chất đồng đẳng của chúng có giá trị trong ngành hóa dầu [Orochko, D.I., et al. Hydrogenation processes in oil refining. M.: Chemistry, 1997, 197 pp.], cũng như để xử lý xăng oligome thu được bằng cách oligome hóa các hợp chất  $C_2$ - $C_4$  olefin nhẹ từ các phân đoạn propylen-propan và butan-buten, xăng của quá trình loại parafin có xúc tác của các phân đoạn trung bình và các hỗn hợp của chúng với các phân đoạn hydrocacbon khác nhau, bao gồm cả các phân đoạn xăng cất trực tiếp. Các xăng này được sử dụng hạn chế làm nhiên liệu dùng cho động cơ, do chúng chứa lượng lớn các hydrocacbon không no và không đáp ứng các yêu cầu của tiêu chuẩn kỹ thuật của Liên minh thuế quan Customs Union TR CU 013/2011 đối với 5 loại xăng. Việc sử dụng hữu hiệu xăng nhiệt phân, xăng oligome và các hỗn hợp của chúng với phân đoạn hydrocacbon có nguồn gốc khác nhau là phức tạp do sự có mặt của các hydrocacbon không no (styren, phenylaxetylen, v.v.), và dien hóa nhựa nhanh chóng. Các nhựa được tạo ra trong các xăng này cũng ngăn ngừa cả sự chiết các thành phần thơm, và sử dụng chúng làm thành phần của các nhiên liệu có chỉ số octan cao.

Mặc dù giải pháp theo sáng chế đã được mô tả chi tiết trong các phương án làm ví dụ dường như là được ưu tiên, cần lưu ý rằng các phương án này được đưa ra chỉ để minh họa sáng chế. Phần mô tả này không được hiểu là làm giới hạn phạm vi của sáng

chế, do người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực dầu, hóa dầu, vật lý, v.v. có thể đưa ra sự thay đổi trong các bước của phương pháp đã mô tả và chất xúc tác, nhằm làm cho chúng thích ứng với các thiết bị hoặc trường hợp cụ thể, và vẫn nằm trong phạm vi của các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo của sáng chế. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này sẽ hiểu rằng trong phạm vi ứng dụng của sáng chế, như được xác định bởi phần yêu cầu bảo hộ, có thể có các lựa chọn và cải biến khác nhau, bao gồm cả các giải pháp tương đương.

**YÊU CẦU BẢO HỘ**

1. Phương pháp chuyển hóa phân đoạn hydrocacbon và oxygenat thành sản phẩm, phương pháp này bao gồm các bước:
  - a. cho nguyên liệu hydrocacbon phản ứng với hỗn hợp oxygenat trong nước với sự có mặt của chất xúc tác để tạo ra sản phẩm chuyển hóa;
  - b. chất xúc tác chứa zeolit HZSM-5, chất kết dính; trong đó chất xúc tác này đã được xử lý bằng hơi nước;
  - c. hỗn hợp oxygenat trong nước chứa nước với lượng nằm trong khoảng từ 10% đến 50%, nhờ đó nước được cung cấp cho phản ứng với tỷ lệ theo thể tích của nước: hydrocacbon = 1:10-50;
  - d. tiến hành phản ứng ở áp suất nằm trong khoảng từ 1 đến 50 bar (từ  $1 \times 10^2$  đến  $50 \times 10^2$  kPa);
  - e. nhờ đó thu được sản phẩm chuyển hóa.
2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó zeolit đã được xử lý bằng hơi nước trước khi nó được trộn với chất kết dính.
3. Phương pháp theo điểm 1 hoặc điểm 2, trong đó lượng nước được tăng lên trong quá trình phản ứng.
4. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó phản ứng được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 290 đến 460°C.
5. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó bước xử lý bằng hơi nước là bước xử lý chất kết dính bằng hơi nước.
6. Phương pháp theo điểm 5, trong đó chất kết dính chứa natri silicat và nhôm oxit.
7. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất kết dính chứa hỗn hợp của boehmit giả và thủy tinh thạch anh.

8. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó nguyên liệu hydrocacbon chứa một hoặc nhiều phân đoạn hydrocacbon được chọn từ nhóm bao gồm:
- phân đoạn hydrocacbon nhiệt phân,
  - phân đoạn hydrocacbon oligome,
  - phân đoạn nhẹ của xăng crackinh có xúc tác,
  - hỗn hợp của các phân đoạn hydrocacbon, bao gồm cả phân đoạn chứa olefin với lượng tối đa 85% trọng lượng.
9. Phương pháp theo điểm 1, trong đó nguyên liệu hydrocacbon chứa các phân đoạn hydrocacbon được chọn từ nhóm bao gồm xăng nhiệt phân, xăng oligome, phân đoạn nhẹ của xăng crackinh có xúc tác có điểm sôi cuối tối đa bằng 150°C, phân đoạn hydrocacbon cất trực tiếp chứa các thành phần có điểm sôi nằm trong khoảng từ 25 đến 200°C, và các phân đoạn chứa C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub> olefin.
10. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó hỗn hợp oxygenat trong nước chứa oxygenat được chọn từ nhóm bao gồm metanol và etanol.
11. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó sản phẩm chuyển hóa chứa các thành phần có chỉ số octan cao để sử dụng trong việc tạo ra xăng có chỉ số octan cao hoặc hydrocacbon dây thơm.
12. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó nguyên liệu hydrocacbon và hỗn hợp oxygenat trong nước được nạp vào phản ứng với lưu lượng theo khối lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 4 giờ<sup>-1</sup>.
13. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phản ứng được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 365 đến 420°C.
14. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó áp suất nằm trong khoảng từ 1 đến 5 bar (từ 1 x 10<sup>2</sup> đến 5 x 10<sup>2</sup> kPa).

15. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chất xúc tác còn chứa hỗn hợp của zeolit nhóm pentasil thứ nhất và zeolit nhóm pentasil thứ hai, zeolit nhóm pentasil thứ nhất này tỷ lệ  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  nằm trong khoảng từ 15 đến 30 và đã được xử lý từ trước bằng dung dịch kiềm trong nước và được cải biến bằng oxit của các nguyên tố đất hiếm với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 2,0% trọng lượng, và zeolit nhóm pentasil thứ hai có tỷ lệ  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  nằm trong khoảng từ 50 đến 85 với lượng còn lại là natri oxit nằm trong khoảng từ 0,04 đến 0,15% trọng lượng, các zeolit nhóm pentasil thứ nhất và các zeolit nhóm pentasil thứ hai được sử dụng với tỷ lệ nằm trong khoảng từ 1,7/1 đến 2,8/1.
16. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó hàm lượng lưu huỳnh của nguyên liệu hydrocacbon được giảm đi, tốt hơn là giảm 84%.
17. Chất xúc tác để tiến hành phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, chất xúc tác này chứa: zeolit HZSM-5 có môđun silicat của  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  nằm trong khoảng từ 50 đến 81,9 có lượng còn lại là natri oxit nằm trong khoảng từ 0,04 đến 0,15% trọng lượng, với lượng nằm trong khoảng từ 65 đến 69,8% trọng lượng; kẽm oxit với lượng nằm trong khoảng từ 1,5 đến 2% trọng lượng; oxit của các nguyên tố đất hiếm với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 2% trọng lượng; các hợp chất oxit, sulfua hoặc cả hai hợp chất này của các kim loại nhóm VIII với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1% trọng lượng; chất kết dính với lượng còn lại cho đủ 100%, trong đó chất kết dính là hỗn hợp của nhôm oxit với lượng nằm trong khoảng từ 30,1 đến 69,9% trọng lượng và silic oxit với lượng nằm trong khoảng từ 69,9 đến 30,1% trọng lượng; và trong đó zeolit HZSM-5 đã được xử lý bằng nhiệt và hơi nước trước bước điều chế chất xúc tác.
18. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 16, trong đó chất kết dính chứa hỗn hợp của nhôm oxit với lượng nằm trong khoảng từ 30,1 đến 69,9% trọng lượng và silic oxit với lượng nằm trong khoảng từ 69,9 đến 30,1% trọng lượng.

1/1

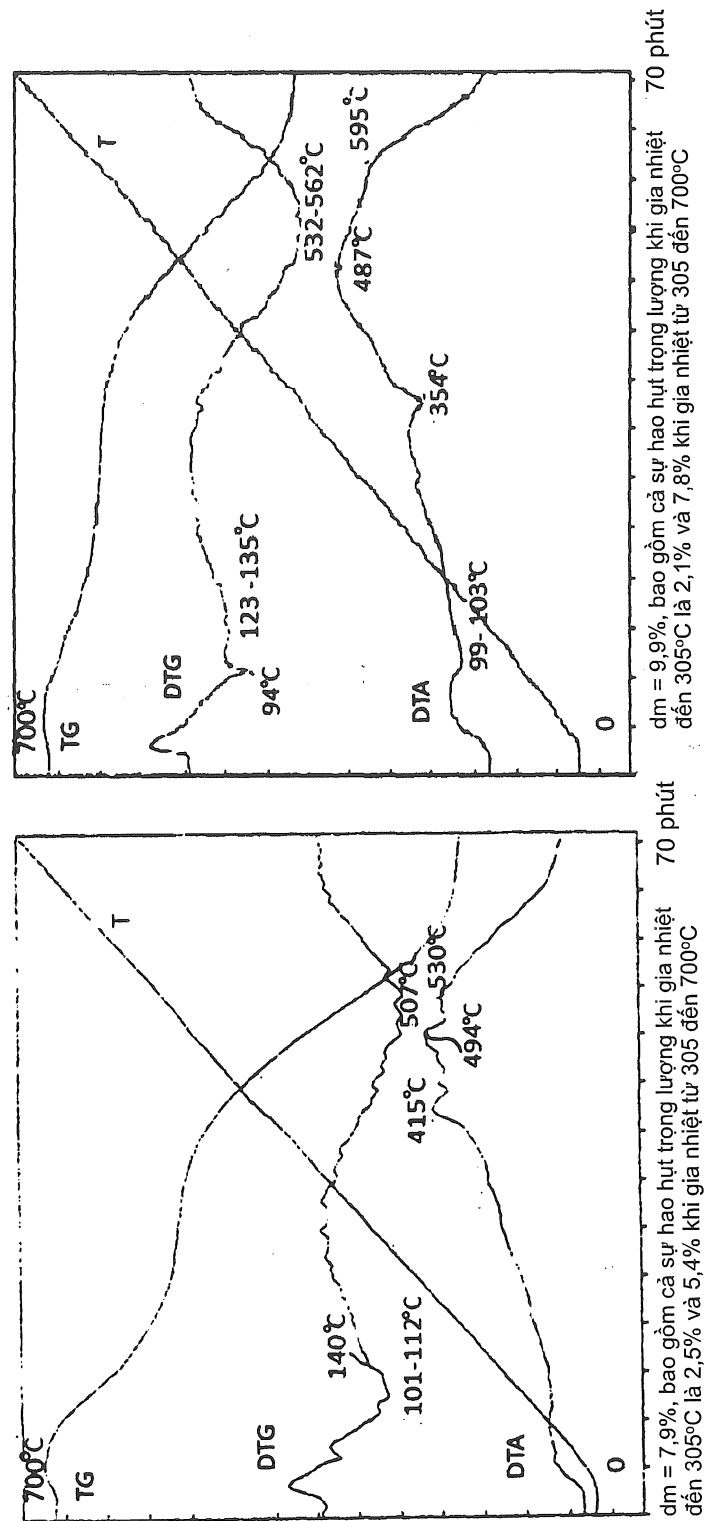


FIG. 1