



- (12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ
(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11) 
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ
1-0049000
(51)^{2020.01} C10G 11/00; C07C 4/06; C10L 1/06; (13) B
C10G 69/04; C07C 11/06
-

- (21) 1-2022-02151 (22) 15/10/2020
(86) PCT/CN2020/121005 15/10/2020 (87) WO2021/078051 29/04/2021
(30) 201911014993.7 24/10/2019 CN
(45) 25/07/2025 448 (43) 25/08/2022 413A
(73) 1. China Petroleum & Chemical Corporation (CN)
22 Chaoyangmen North Street, Chaoyang District, Beijing 100728, China
2. Research Institute Of Petroleum Processing, Sinopec (CN)
18 Xueyuan Road, Haidian District, Beijing, 100083, China
(72) XU, Youhao (CN); WANG, Xin (CN); ZUO, Yanfen (CN); CUI, Shouye (CN); BAI,
Xuhui (CN); XIE, Xinyu (CN).
(74) Công ty TNHH Đại Tín và Liên Danh (DAITIN AND ASSOCIATES CO.,LTD)
-

- (54) QUY TRÌNH SẢN XUẤT PROPYLEN VÀ THÀNH PHẦN DẦU NHIÊN LIỆU
CÓ HÀM LƯỢNG LƯU HUỖN THẤP

(21) 1-2022-02151

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất propylen và thành phần dầu nhiên liệu có hàm lượng lưu huỳnh thấp, bao gồm các bước: i) cho dầu nguyên liệu có chứa hydrocacbon tiếp xúc một cách ngẫu nhiên với chất xúc tác chuyển đổi xúc tác để phản ứng dưới các điều kiện hữu hiệu trong bể phản ứng chuyển đổi xúc tác trong điều kiện không có khí hydro để thu được sản phẩm phản ứng có chứa propylen; ii) phân tách sản phẩm phản ứng thu được từ bước (i) để thu nhận dầu chưng cất cracking xúc tác, và iii) đưa dầu chưng cất cracking xúc tác vào khử lưu huỳnh bằng hydro để thu được dầu chưng cất đã hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp thích hợp để sử dụng làm thành phần dầu nhiên liệu. Quy trình có thể cải thiện đáng kể độ chọn lọc propylen và năng suất propylen, đồng thời tạo ra được nhiều thành phần dầu nhiên liệu hơn và giảm đáng kể lượng khí khô và cốc, từ đó đem lại lợi ích về kinh tế và xã hội.

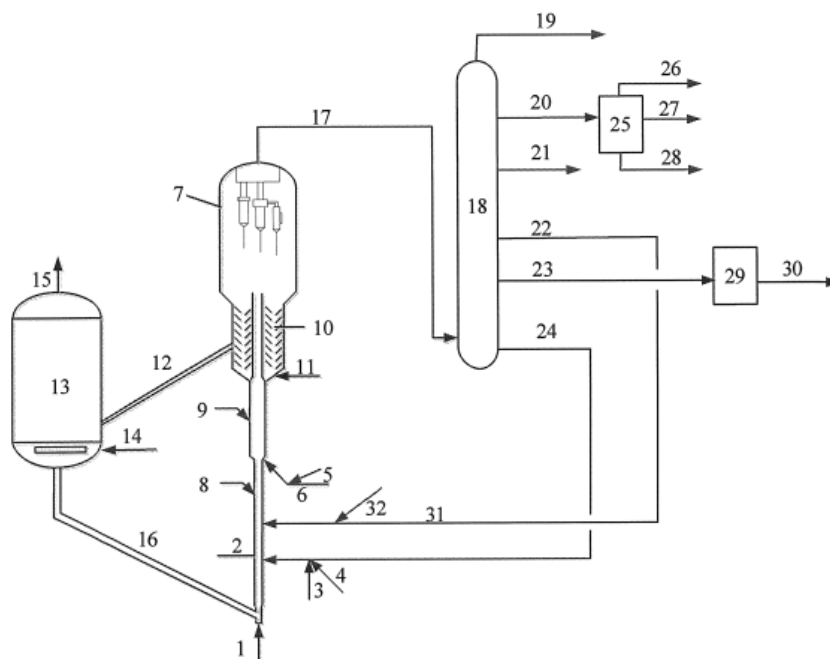


Fig.1

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến lĩnh vực chuyển đổi xúc tác các dầu hydrocacbon, và cụ thể là đề cập đến quy trình chuyển đổi xúc tác để chuyển đổi dầu nguyên liệu có chứa hydrocacbon thành propylen và thành phần dầu nhiên liệu có hàm lượng lưu huỳnh thấp.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Với sự phát triển nhanh chóng trong nền kinh tế của các quốc gia, vấn đề ô nhiễm môi trường ngày càng nhận được nhiều sự quan tâm, và do đó, các quy định về môi trường ngày càng khắt khe. Theo quy định, Công ước quốc tế về ngăn ngừa ô nhiễm từ tàu biển, của Tổ chức Hàng hải Quốc tế (IMO), kể từ ngày 1/1/2020, các tàu trên toàn thế giới phải sử dụng nhiên liệu hàng hải có hàm lượng lưu huỳnh không lớn hơn 0,5%, và điều này chắc chắn sẽ mang lại một cuộc cách mạng lớn cho thị trường dầu nhiên liệu toàn cầu. Theo dự đoán của BP, tiêu thụ dầu nhiên liệu trên toàn cầu có thể đạt khoảng 300 triệu tấn vào năm 2020, điều này chắc chắn đem lại thách thức lớn đối với nguồn cung dầu nhiên liệu có hàm lượng lưu huỳnh thấp, và khoảng cách lớn giữa khả năng cung cấp của các doanh nghiệp chế biến xăng dầu lớn trên toàn cầu và nhu cầu thị trường toàn cầu liên tiếp được công bố.

Sáng chế Trung Quốc số CN109722303A bộc lộ quy trình sản xuất thành phần phối trộn cho dầu nhiên liệu có hàm lượng lưu huỳnh thấp từ dầu nặng có hàm lượng lưu huỳnh cao. Quy trình bao gồm các bước: a) nạp dầu nguyên liệu nặng có hàm lượng lưu huỳnh cao vào thiết bị giảm độ nhớt để làm giảm độ nhớt của các cặn chung cất để thu được cặn chung đã giảm độ nhớt; b) bổ sung chất điều chỉnh thành phần vào trong cặn chung đã giảm độ nhớt thu được trong bước a), và sau đó đưa hỗn hợp vào bể lắng liên tiếp để thu nhận dòng chảy ở phần trên và dòng chảy ở phần dưới; c) đưa dòng chảy trên thu được trong bước b) vào thiết bị hydro hóa cặn chung cất dạng tầng sôi cố định để khử lưu huỳnh bằng hydro, từ đó thu được thành phần phối trộn cho dầu nhiên liệu hàng hải có hàm lượng lưu huỳnh thấp.

Khi sản lượng khai thác ngày càng tăng lên thì chất lượng dầu thô ngày càng kém, trong đó biểu hiện chính cho chất lượng kém là sự tăng lên về mật độ, độ nhớt, hàm lượng kim loại nặng, hàm lượng lưu huỳnh, hàm lượng nitơ, hàm lượng keo và hàm lượng nhựa đường trong dầu thô. Hiện nay, chênh lệch giá giữa dầu thô kém chất lượng và dầu thô chất lượng cao ngày càng gia tăng do tình trạng thiếu hụt nguồn xăng dầu ngày càng trầm trọng. Do vậy, việc sản xuất càng nhiều sản phẩm có giá trị cao từ dầu thô kém chất lượng là một thách thức lớn cho công nghệ chế biến dầu thô truyền thống. Tuy nhiên, mấu chốt của quá trình chế biến dầu thô kém chất lượng là làm thế nào để xử lý phân đoạn cận chưng cất khí quyển nặng nhất trong số các phân đoạn dầu thô.

Quy trình cracking xúc tác các cận chưng cất hiện đang là quy trình quan trọng để sản xuất các olefin nhẹ và xăng có chỉ số octan cao trong các nhà máy lọc dầu hiện đại, trong đó dầu tuần hoàn nhẹ (light cycle oil - LCO) được sản xuất như một phần của các sản phẩm phụ. Gần đây, LCO được coi là một thành phần phối trộn tiềm năng cho nhiên liệu hàng hải. Mặc dù việc phối trộn của cận chưng cất chân không với LCO có thể tạo ra nhiên liệu hàng hải có hàm lượng lưu huỳnh thấp nhưng tỷ lệ LCO được dùng làm thành phần dầu nhiên liệu không được quá cao do LCO có độ nhớt thấp, và sự pha trộn một cách đơn giản giữa hai nguyên liệu có thể dẫn đến sự tách lớp trong quá trình bảo quản lâu dài do khoảng chưng cất của LCO và cận chưng cất chân không chồng lên nhau. Ngoài ra, hàm lượng hydro của các hydrocarbon bão hòa trong cận chưng cất chân không quá cao, và do đó việc sử dụng cận chưng cất chân không làm thành phần dầu nhiên liệu có thể ảnh hưởng đến lợi ích kinh tế của doanh nghiệp.

Với sự gia tăng nhanh chóng về nhu cầu sử dụng các dẫn xuất như polypropylen, nhu cầu về propylen ở Trung Quốc vẫn vượt quá nguồn cung của nước này, và do đó việc sản xuất thêm nhiều propylen thông qua quá trình cracking xúc tác dầu nặng đóng một vai trò quan trọng hơn. Bên cạnh đó, do giá nhiên liệu hàng hải thấp hơn giá nhiên liệu dầu diesel cho xe cộ nên việc sản xuất nhiên liệu hàng hải ít mang lại lợi ích kinh tế. Việc sản xuất nhiên liệu hàng hải cùng với các sản phẩm có giá trị cao, chẳng hạn như propylen và butylen hướng vào các đặc điểm thành phần của dầu nguyên liệu có ý nghĩa quan trọng.

Xét trên khả năng lọc dầu thặng dư ở Trung Quốc, phát triển quy trình chế biến để sản xuất propylen có giá trị cao và các thành phần dầu nhiên liệu hàng hải có hàm lượng lưu huỳnh thấp bằng cách sử dụng thiết bị lọc dầu trung tâm, tức là thiết bị cracking xúc

tác là chiến lược quan trọng trong điều chỉnh cấu trúc ngành công nghiệp lọc dầu để đáp ứng yêu cầu nâng cao tiêu chuẩn bảo vệ môi trường và nhu cầu thị trường, nâng cao năng lực cạnh tranh của doanh nghiệp.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục tiêu của sáng chế là đề xuất quy trình chuyển đổi xúc tác dùng để sản xuất propylen và thành phần dầu nhiên liệu có hàm lượng lưu huỳnh thấp mà có thể cải thiện một cách đáng kể độ chọn lọc propylen và năng suất propylen, đồng thời tạo ra nhiều thành phần dầu nhiên liệu hơn và giảm đáng kể lượng khí khô và cốc, từ đó đem lại lợi nhuận về kinh tế và xã hội.

Để đạt được mục tiêu trên, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất propylen và thành phần dầu nhiên liệu có hàm lượng lưu huỳnh thấp bao gồm các bước:

(i) cho dầu nguyên liệu có chứa hydrocacbon tiếp xúc một cách ngẫu nhiên với chất xúc tác chuyển đổi xúc tác để phản ứng trong bể phản ứng chuyển đổi xúc tác trong điều kiện không có khí hydro để thu được sản phẩm phản ứng có chứa propylen;

(ii) phân tách sản phẩm phản ứng trong bước (i) để thu được dầu chưng cất cracking xúc tác, trong đó dầu chưng cất cracking xúc tác có điểm sôi ban đầu trên 200 °C, điểm sôi cuối cùng là dưới 550 °C, và hàm lượng hydro không vượt quá 12,0% theo khối lượng; và

(iii) đưa dầu chưng cất cracking xúc tác vào khử lưu huỳnh bằng hydro để thu được dầu chưng cất đã hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp thích hợp để sử dụng làm thành phần dầu nhiên liệu,

trong đó chất xúc tác dùng trong quá trình chuyển đổi xúc tác bao gồm zeolit chiếm khoảng 1-50% theo khối lượng, oxit vô cơ chiếm khoảng 5-99% theo khối lượng và đất sét chiếm khoảng 0-70% theo khối lượng trong tổng số khối lượng chất xúc tác,

các điều kiện phản ứng trong bước i) bao gồm: nhiệt độ phản ứng là khoảng 460-750 °C, tốc độ dòng nạp nguyên liệu là 10-100 h⁻¹ hoặc thời gian phản ứng là khoảng 1-10 giây, và tỷ lệ theo khối lượng giữa chất xúc tác và dầu là khoảng 4-20.

Tốt hơn là, sản phẩm phản ứng thu được trong bước i) bao gồm khoảng 8-25% khối lượng propylen và khoảng 15-50% khối lượng dầu chưng cất cracking xúc tác trên tổng khối lượng của dầu nguyên liệu chứa hydrocacbon.

Quy trình theo sáng chế có thể bẻ gãy có chọn lọc các ankan, hydrocacbon có nhóm bên là ankyl và tương tự có mặt trong dầu nguyên liệu chứa hydrocacbon, tạo ra lượng propylen tối đa, đồng thời tạo ra các hydrocacbon thơm đa vòng có chuỗi bên ngắn trong dầu chưng cất cracking xúc tác mà thích hợp để sử dụng làm thành phần dầu nhiên liệu. Bằng cách sử dụng quy trình theo sáng chế, dầu nguyên liệu chứa hydrocacbon có thể được chuyển đổi thành propylen, butylen và thành phần dầu nhiên liệu, với việc giảm đáng kể lượng khí khô và cốc, và từ đó có thể sử dụng hiệu quả các nguồn tài nguyên dầu mỏ.

So với các kỹ thuật hiện nay, quy trình theo sáng chế có ít nhất một trong các ưu điểm sau:

1. Độ chọn lọc propylen và năng suất propylen có thể được cải thiện đáng kể, đồng thời tạo ra nhiều thành phần dầu nhiên liệu hơn, và từ đó có thể đạt được các lợi ích về kinh tế và xã hội.

2. Năng suất khí khô và cốc có thể được làm giảm đi đáng kể đồng thời làm tăng sản lượng các sản phẩm có giá trị cao như propylen và tương tự; và

3. Năng suất chất lỏng tổng số có thể được tăng lên đáng kể, nhờ đó có thể nâng cao hiệu quả sử dụng các nguồn tài nguyên dầu mỏ.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Các hình vẽ sau đây được mô tả cùng với các phương án thực hiện để làm rõ sáng chế, tuy nhiên, các hình vẽ và phương án thực hiện được mô tả chỉ nhằm mục đích minh họa mà không giới hạn phạm vi của sáng chế. Trong đó:

Fig.1 là lưu đồ minh họa phương án thực hiện ưu tiên của quy trình sản xuất propylen và thành phần dầu nhiên liệu có hàm lượng lưu huỳnh thấp theo sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế sẽ được mô tả chi tiết dưới đây thông qua các phương án thực hiện cụ thể cùng với các hình vẽ kèm theo. Cần lưu ý rằng cách phương án thực hiện của sáng chế chỉ nhằm mục đích minh họa, và không nhằm giới hạn phạm vi của sáng chế.

Bất kỳ các giá trị số cụ thể nào, bao gồm các điểm tận cùng của khoảng giá trị được mô tả trong sáng chế không bị giới hạn ở giá trị chính xác của nó, mà phải được hiểu rằng bao hàm cả các giá trị gần với giá trị chính xác được đề cập, chẳng hạn như tất cả các giá trị nằm trong khoảng $\pm 5\%$ với giá trị chính xác được đề cập. Hơn nữa, liên quan đến các khoảng giá trị được đề cập trong bản mô tả, các kết hợp tùy ý giữa các điểm tận cùng của khoảng giá trị, giữa mỗi điểm tận cùng và bất kỳ giá trị nào cụ thể trong khoảng giá trị, hoặc giữa hai giá trị cụ thể trong khoảng giá trị có thể được thực hiện để tạo ra một hoặc nhiều khoảng giá trị số mới, trong đó các khoảng giá trị mới cũng được coi là đã được mô tả cụ thể trong sáng chế.

Bên cạnh đó, trừ khi được chỉ ra cụ thể thì toàn bộ các thuật ngữ được sử dụng trong bản mô tả sáng chế mang ý nghĩa thông thường được hiểu bởi những người có trình độ trung bình trong cùng lĩnh vực kỹ thuật, và nếu định nghĩa được nêu trong sáng chế khác với định nghĩa thông thường được sử dụng thì định nghĩa được nêu ra trong sáng chế sẽ được ưu tiên áp dụng.

Theo sáng chế, thuật ngữ “dầu chưng cất cracking xúc tác” dùng để chỉ phân đoạn có điểm sôi ban đầu không dưới khoảng 200°C , và tốt hơn là không dưới khoảng 250°C , và điểm sôi cuối cùng không vượt quá khoảng 550°C , tốt hơn là không vượt quá khoảng 500°C trong sản phẩm của phản ứng, tức là phân đoạn có khoảng chưng cất là khoảng $200\text{--}550^{\circ}\text{C}$, tốt hơn là khoảng $250\text{--}520^{\circ}\text{C}$, và tốt hơn nữa là khoảng $250\text{--}500^{\circ}\text{C}$.

Trong sáng chế, thuật ngữ “tháp phản ứng tầng sôi” hay còn gọi là “tháp phân đoạn tầng sôi” nên được hiểu theo nghĩa rộng nhất và bao hàm tất cả các loại tháp phản ứng cho phép nguyên liệu khí tiếp xúc với các hạt xúc tác rắn ở tầng sôi để xảy ra phản ứng hóa học, bao gồm, nhưng không giới hạn tầng đặc, tầng súi bọt, tầng sôi, tầng hỗn loạn, tầng nhanh, tầng chuyển đổi pha khí (chẳng hạn như tầng sôi dòng lên và tầng sôi dòng xuống, và tương tự). Tháp phân đoạn tầng sôi có thể là tháp tầng sôi có tốc độ tuyến tính không đổi, tháp tầng sôi có đường kính bằng nhau, tháp tầng sôi có đường kính thay đổi, hoặc

tương tự, và cũng có thể là tháp kết hợp bao gồm hai hoặc hơn hai kiểu tầng sôi khác nhau được bố trí nối tiếp hoặc song song nhau, chẳng hạn như tháp phản ứng ống đứng (riser reactor) hoặc tháp phản ứng kết hợp bao gồm tháp phản ứng ống đứng kết hợp với tầng đặc. Thông thường, tốc độ dòng nạp nguyên liệu ở tầng đặc có thể nằm trong khoảng 0,1-2 m/s, trong khi tốc độ dòng nạp trong tháp phản ứng ống đứng có thể nằm trong khoảng 1-30 m/s (không tính chất xúc tác).

Trong bản mô tả, ngoài những vấn đề được nêu rõ ràng trong phần mô tả thì bất kỳ điều gì không được đề cập đều có thể được áp dụng trực tiếp theo cách thông thường đã biết trong cùng lĩnh vực kỹ thuật mà không có bất kỳ sự thay đổi nào. Hơn nữa, bất kỳ phương án thực hiện nào được mô tả ở đây có thể được kết hợp tùy ý với một hoặc nhiều phương án thực hiện khác được mô tả trong sáng chế, và bản chất kỹ thuật của sáng chế hoặc ý tưởng kỹ thuật thu được được coi là một phần của sáng chế gốc hoặc là một phần của mô tả gốc thuộc sáng chế này, và không được cho là vấn đề mới chưa được bộc lộ, trừ khi sự kết hợp này là không hợp lý đối với những người có trình độ trung bình trong cùng lĩnh vực kỹ thuật.

Tất cả các tài liệu tham khảo và sáng chế tham khảo được trích dẫn ở đây bao gồm, nhưng không giới hạn, các sách và bài báo, được tham khảo bằng cách trích dẫn toàn bộ nội dung.

Từ lâu, những người có trình độ trung bình trong cùng lĩnh vực kỹ thuật đã biết rằng trong quá trình chuyển đổi xúc tác, dầu nặng có tỷ lệ chuyển đổi càng cao càng tốt. Tuy nhiên, các tác giả sáng chế nhận thấy thông qua tư duy sáng tạo và các thử nghiệm lặp lại rằng tỷ lệ chuyển đổi của dầu nặng trong quá trình chuyển đổi xúc tác không nên là mức cao nhất có thể, và khi phản ứng chuyển đổi đạt đến một mức độ nhất định thì lượng sản phẩm mong muốn trở nên ít đi và lượng sản phẩm phụ như khí khô và cốc sẽ tăng lên. Do vậy, các tác giả sáng chế đã phát triển quy trình crackinh xúc tác dựa trên nguyên tắc cracking chọn lọc nhóm ankan, trong đó dầu nguyên liệu chứa hydrocacbon được chuyển đổi ở một mức độ nhất định trong phạm vi được tối ưu với tỷ lệ lượng khí khô và cốc so với tốc độ chuyển đổi là nhỏ nhất, độ chọn lọc propylen tốt, các hydrocacbon thơm đa vòng khó chuyển hóa được giữ lại trong phân đoạn có khoảng chưng cất là 300-500 °C (được gọi là "dầu nhớt xúc tác") của sản phẩm đã cracking, và việc tạo ra cốc được hạn chế ở

mức độ cao nhất. Tùy thuộc vào các đặc tính hóa lý của dầu nhớt xúc tác mà nó có thể được sử dụng làm thành phần phối trộn hiệu quả trong nhiên liệu hàng hải.

Theo đó, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất propylen và thành phần dầu nhiên liệu có hàm lượng lưu huỳnh thấp. Quy trình bao gồm các bước:

(i) cho dầu nguyên liệu có chứa hydrocacbon tiếp xúc một cách ngẫu nhiên với chất xúc tác chuyển đổi xúc tác để phản ứng dưới các điều kiện hữu hiệu trong bể phản ứng chuyển đổi xúc tác trong điều kiện không có khí hydro để thu được sản phẩm phản ứng có chứa propylen;

(ii) phân tách sản phẩm phản ứng thu được từ bước (i) để thu nhận dầu chưng cất cracking xúc tác, và

(iii) đưa dầu chưng cất cracking xúc tác vào khử lưu huỳnh bằng hydro để thu được dầu chưng cất đã hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp,

trong đó dầu chưng cất hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp có thể được sử dụng làm thành phần dầu nhiên liệu có hàm lượng lưu huỳnh thấp.

Theo sáng chế, dầu nguyên liệu có chứa hydrocacbon có thể được chọn từ nhóm bao gồm các dầu hydrocacbon mỏ, các loại dầu khoáng khác hoặc hỗn hợp của chúng, trong đó dầu hydrocacbon mỏ có thể được chọn từ nhóm bao gồm dầu nhớt chưng cất trong chân không (vacuum gas oil - VGO), dầu nhớt chưng cất trong khí quyển, dầu nhớt từ cốc, dầu khử atphan, cặn chưng cất trong chân không (vacuum residue - VR), cặn chưng cất trong khí quyển, dầu nặng hydro hóa, hoặc hỗn hợp của chúng, và dầu khoáng khác có thể được chọn từ nhóm bao gồm dầu than đá hóa lỏng, dầu cát dầu, dầu đá phiến hoặc hỗn hợp của chúng.

Theo sáng chế, tháp phản ứng chuyển đổi xúc tác có thể được chọn từ các kiểu tháp chưng cất tầng sôi khác nhau, chẳng hạn như tháp chưng cất tầng sôi đơn, tháp kết hợp bao gồm nhiều tháp tầng sôi nối tiếp nhau hoặc nối song song nhau. Trong các phương án thực hiện ưu tiên của sáng chế, tháp chưng cất tầng sôi có thể là tháp thẳng đứng có đường kính không đổi hoặc là các tháp tầng sôi khác nhau có đường kính thay đổi, chẳng hạn như tháp chưng cất được bộc lộ trong sáng chế Trung Quốc số CN 1078094C.

Theo sáng chế, chất xúc tác dùng trong quá trình chuyển đổi xúc tác có thể bao gồm zeolit chiếm khoảng 1-50% theo khối lượng, oxit vô cơ chiếm khoảng 5-99% theo khối lượng và đất sét chiếm khoảng 0-70% theo khối lượng trong tổng số khối lượng chất xúc tác. Tốt hơn là, chất xúc tác có thể bao gồm khoảng 5-45% theo khối lượng zeolit, tốt hơn là khoảng 10-40% zeolit, khoảng 5-80% theo khối lượng oxit vô cơ và khoảng 10-70% theo khối lượng đất sét.

Trong một phương án thực hiện ưu tiên của sáng chế, zeolit có thể bao gồm khoảng 51-100% theo khối lượng, và tốt hơn là khoảng 70-100% theo khối lượng zeolit có kích thước lỗ trung bình và khoảng 0-49% theo khối lượng, và tốt hơn là khoảng 0-30% zeolit có kích thước lỗ lớn trên tổng khối lượng của zeolit. Tốt hơn là zeolit có kích thước lỗ trung bình có tỷ lệ silic-nhôm lớn hơn khoảng 10, tốt hơn là lớn hơn khoảng 50, và tốt hơn nữa là lớn hơn khoảng 100. Zeolit có kích thước lỗ trung bình được chọn từ nhóm bao gồm các zeolit loại ZSM và SRP; zeolit có kích thước lỗ lớn tốt hơn là zeolit loại Y. Zeolit có thể được thay đổi với các nguyên tố phi kim, chẳng hạn như photpho và tương tự, và/hoặc nguyên tố kim loại chuyển tiếp, chẳng hạn như sắt, coban, niken và tương tự. Tốt hơn là, oxit vô cơ được chọn từ nhóm bao gồm silic, nhôm, và kết hợp của chúng; và đất sét được chọn từ cao lanh và/hoặc halosit.

Theo sáng chế, “các điều kiện hữu hiệu” là các điều kiện cho phép dầu nguyên liệu chứa hydrocacbon trải qua phản ứng chuyển đổi xúc tác để thu nhận được sản phẩm phản ứng bao gồm propylen và dầu chưng cất cracking xúc tác, tốt hơn là có chứa khoảng 8-25% theo khối lượng propylen và khoảng 15-50% theo khối lượng dầu chưng cất cracking xúc tác trên tổng khối lượng dầu nguyên liệu chứa hydrocacbon. Trong phương án thực hiện ưu tiên của sáng chế, các điều kiện phản ứng ở bước chuyển đổi xúc tác (i) bao gồm: nhiệt độ phản ứng là khoảng 460-750 °C, tốt hơn là khoảng 480-700 °C, tốt hơn nữa là khoảng 480-600 °C, và tốt nhất là khoảng 500-560 °C; tốc độ dòng nạp nguyên liệu (weight hourly space velocity - WHSV) (chẳng hạn như trong tháp tầng sôi đặc, tháp tầng sôi nhanh, vv...) là khoảng 5-100 h⁻¹, tốt hơn là khoảng 10-70 h⁻¹, tốt hơn nữa là khoảng 15-50 h⁻¹, và tốt nhất là khoảng 18-40 h⁻¹, hoặc thời gian phản ứng (chẳng hạn như trong tháp phản ứng thẳng đứng) là khoảng 1-10 giây, tốt hơn là khoảng 1,5-10 giây, tốt hơn nữa là khoảng 2,0-8,0 giây, và tốt nhất là khoảng 4-8 giây; và tỷ lệ khối lượng giữa chất xúc tác

và dầu nguyên liệu trong phản ứng chuyển đổi xúc tác là khoảng 1-30, tốt hơn là khoảng 5-15, là tốt hơn nữa là khoảng 5-10.

Trong phương án thực hiện ưu tiên của sáng chế, bước (i) được tiến hành sao cho sản phẩm phản ứng thu được có tỷ lệ khối lượng propylen/propan không nhỏ hơn khoảng 4, tốt hơn là không nhỏ hơn khoảng 6, và tốt hơn nữa là không nhỏ hơn khoảng 8; và/hoặc tỷ lệ khối lượng isobuten/isobutan không nhỏ hơn khoảng 1, tốt hơn là không nhỏ hơn khoảng 1,5, và tốt hơn nữa là không nhỏ hơn khoảng 1,8.

Trong phương án thực hiện ưu tiên của sáng chế, bước i) được tiến hành sao cho năng suất dầu chưng cất cracking xúc tác trong sản phẩm thu được không nhỏ hơn khoảng 15%, tốt hơn là không nhỏ hơn khoảng 20%, và tốt hơn nữa là không nhỏ hơn khoảng 25% và không vượt quá 50% tổng khối lượng dầu nguyên liệu chứa hydrocacbon.

Như hiểu biết của những người có trình độ trung bình trong cùng lĩnh vực kỹ thuật, tỷ lệ chuyển hóa của dầu nguyên liệu trong quá trình chuyển đổi xúc tác thường được biểu thị bằng tổng năng suất của khí, xăng và cốc. Trong quy trình của sáng chế, sản phẩm cuối cùng của quá trình chuyển đổi xúc tác chỉ bao gồm khí khô, khí hóa lỏng, xăng, dầu chưng cất cracking xúc tác và cốc. Do đó, trong sáng chế, tỷ lệ chuyển đổi của dầu nguyên liệu về cơ bản là bằng 100% trừ đi năng suất của dầu chưng cất cracking xúc tác. Đổi lại, tỷ lệ chuyển đổi của quá trình chuyển đổi xúc tác theo sáng chế được kiểm soát ở mức không vượt quá khoảng 85%, tốt hơn là không vượt quá khoảng 80%, và tốt hơn nữa là không vượt quá khoảng 75% và không dưới khoảng 50%.

Trong các phương án thực hiện ưu tiên của sáng chế, quy trình bao gồm thêm bước phân tách sản phẩm phản ứng của bước i) từ chất xúc tác đã qua sử dụng, trong đó chất xúc tác đã qua sử dụng được tái chế đến tháp phản ứng sau quá trình loại bỏ và tái chế bằng cách đốt cốc, và trong đó sản phẩm phản ứng được phân tách bao gồm propylen, xăng và dầu chưng cất cracking xúc tác. Các quy trình dùng để phân tách các nguyên liệu như propylen từ sản phẩm phản ứng là các quy trình thông thường mà những người có trình độ trung bình trong cùng lĩnh vực kỹ thuật đều biết, và do đó sẽ không được mô tả chi tiết ở đây.

Trong phương án thực hiện ưu tiên của sáng chế, chất xúc tác bao gồm kim loại nhóm VIB và/hoặc kim loại nhóm VIII được đỡ trên chất mang là nhôm và/hoặc chất mang

silic-nhôm vô định hình được sử dụng trong bước khử lưu huỳnh bằng hydro ở bước iii). Tốt hơn nữa là, chất xúc tác được sử dụng trong bước khử lưu huỳnh bằng hydro iii) bao gồm khoảng 0-10,0% theo khối lượng chất phụ gia, khoảng 1-40,0% theo khối lượng ít nhất một kim loại nhóm VIII (tính theo khối lượng của oxit kim loại), và khoảng 1-50,0% ít nhất một kim loại nhóm VIB (tính theo khối lượng của oxit kim loại) với lượng vừa đủ chất mang được chọn từ nhóm bao gồm nhôm và silic-nhôm vô định hình, trong đó chất phụ gia bao gồm các nguyên tố phi kim được chọn từ nhóm bao gồm flo, photpho, các nguyên tố kim loại được chọn từ nhóm gồm titan, platin hoặc kết hợp của chúng. Chẳng hạn như, chất phụ gia có thể là chất hỗ trợ có chứa photpho hoặc chất hỗ trợ có chứa flo, chẳng hạn như amoni florua. Kim loại nhóm VIB tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm molybden, tungsten hoặc kết hợp của chúng, và kim loại nhóm VIII tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm niken, coban hoặc kết hợp của chúng.

Trong phương án thực hiện ưu tiên của sáng chế, các điều kiện của bước khử lưu huỳnh bằng hydro iii) bao gồm: áp suất phản ứng là khoảng 2,0-24,0 MPa, tốt hơn là khoảng 3,0-15,0 MPa; nhiệt độ phản ứng là khoảng 200-500 °C, và tốt hơn là khoảng 300-400 °C; tỷ lệ thể tích giữa hydro và dầu là khoảng 50-5000 Nm³/m³, và tốt hơn là khoảng 20-2000 Nm³/m³; và tốc độ dòng nạp nguyên liệu theo thể tích là khoảng 0,1-30,0 h⁻¹, và tốt hơn là khoảng 0,2-10,0 h⁻¹.

Theo sáng chế, dầu chung cất cracking xúc tác có điểm sôi ban đầu không dưới khoảng 200°C, điểm sôi cuối cùng không vượt quá khoảng 550°C, và hàm lượng hydro không vượt quá khoảng 12,0% theo khối lượng; và tốt hơn là có điểm sôi ban đầu không dưới khoảng 250°C, điểm sôi cuối cùng không vượt quá khoảng 520°C, và hàm lượng hydro không vượt quá khoảng 11,5% theo khối lượng.

Trong phương án thực hiện ưu tiên của sáng chế, dầu chung cất hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp thu được thông qua quá trình khử lưu huỳnh bằng hydro dầu chung cất cracking xúc tác có hàm lượng lưu huỳnh không vượt quá khoảng 0,1%, và tốt hơn là không vượt quá 0,05%, và được sử dụng làm thành phần phối trộn trong dầu nhiên liệu.

Phương án thực hiện ưu tiên của quy trình theo sáng chế sẽ được mô tả dưới đây cùng với tham khảo trên Fig.1.

Phương tiện nâng trước được đưa vào đáy tháp phản ứng tầng sôi có đường kính thay đổi 2 (chẳng hạn như tháp được bọc lộ trong sáng chế Trung Quốc số CN 1078094C) thông qua đường ống 1, chất xúc tác thu hồi từ đường ống nghiêng thu hồi chất xúc tác 16 được đưa lên dọc theo tháp theo hoạt động của phương tiện nâng trước, và dầu nguyên liệu được nạp vào đáy của vùng phản ứng thứ nhất 8 của tháp phản ứng tầng sôi có đường kính thay đổi 2 thông qua đường ống 3 cùng với hơi nước được phun mù từ đường ống 4 để hòa trộn với hơi nước có sẵn trong tháp phản ứng. Dầu nguyên liệu được bẻ gãy trên chất xúc tác nóng và di chuyển lên vào vùng phản ứng thứ hai 9 của tháp tầng sôi có đường kính thay đổi 2 để tiếp tục phản ứng. Khí dầu mỏ thu được và các chất xúc tác đã qua sử dụng không hoạt động được chuyển đến bộ phân tách kiểu xoáy (cyclone) ở vùng phân tách (disengager) 7 để thực hiện phân tách chất xúc tác đã qua sử dụng và khí dầu mỏ. Khí dầu mỏ đi qua đường ống dẫn khí dầu mỏ chính 17 và các hạt mịn của chất xúc tác được quay trở lại vùng phân tách 7 thông qua chân dipleg của bộ tách kiểu xoáy. Chất xúc tác đã qua sử dụng trong vùng phân tách 7 đi qua phân tách bằng hơi 10 và tiếp xúc với dòng hơi từ đường ống 11. Khí dầu mỏ được tách từ chất xúc tác đã qua sử dụng được đưa qua bộ tách kiểu xoáy vào trong đường ống dẫn khí dầu mỏ chính 17. Chất xúc tác qua sử dụng đã loại bỏ khí dầu mỏ được đưa đến bộ tái sinh 13 thông qua đường ống dốc nghiêng cho chất xúc tác đã qua sử dụng 12, và không khí chính được đưa vào bên trong bộ tái sinh thông qua đường ống 14 để đốt cháy lượng cốc lắng đọng trên chất xúc tác đã qua sử dụng, nhờ đó các chất xúc tác đã qua sử dụng không hoạt động được tái sinh. Khí thải được xả ra thông qua đường ống 15. Chất xúc tác tái sinh được tái chế đến tháp phản ứng tầng sôi có đường kính thay đổi 2 thông qua các đường ống nghiêng dẫn chất xúc tác tái sinh 16 để tái sử dụng.

Khí dầu mỏ đi qua bộ phận phân đoạn tiếp theo 18 thông qua đường ống dẫn khí dầu chính 17, và sau khi phân tách, khí khô thu nhận được xả ra qua đường ống 19; khí hóa lỏng được xả qua đường ống 20 và được phân tách thành propylen, propan và các hydrocacbon C4 trong bộ phận phân tách khí 25, và propylen, propan và các hydrocacbon C4 được xả ra tương ứng thông qua các đường ống 26, 27, và 28; xăng được xả ra qua đường ống 21; phân đoạn dầu tuần hoàn nhẹ có khoảng chưng cất là 200-250 °C được rút qua đường ống 22 và sau đó được tuần hoàn đến phần giữa ở phía trên vùng phản ứng thứ nhất 8 trong tháp phản ứng tầng sôi có đường kính thay đổi 2 thông qua đường ống 31 cùng với hơi nước được phun mù từ đường ống 32, dầu cặn (slurry oil) được rút ra thông qua

đường ống 24 và được tuần hoàn đến vùng phản ứng thứ nhất 8 của tháp phản ứng tầng sôi có đường kính thay đổi 2 (có thể được đưa vào trong vùng phản ứng thứ nhất 8 cùng với dầu nguyên liệu từ đường ống 3 thông qua vòi phun dầu nguyên liệu) để tinh chế nhằm thu hồi các hạt mịn của chất xúc tác; dầu chưng cất cracking xúc tác được đưa qua bộ phận xử lý hydro 29 thông qua đường ống 23, và dầu chưng cất hydro hóa thu được sau khi xử lý với hydro được xả ra thông qua đường ống 30. Khoảng chưng cất và sơ đồ quy trình của mỗi phân đoạn có thể được điều chỉnh tùy theo nhu cầu thực tế của nhà máy lọc dầu. Chẳng hạn như, xăng có thể được phân tách để thu nhận được phân đoạn xăng nhẹ, và phân đoạn xăng nhẹ có thể được tuần hoàn đến vùng phản ứng thứ hai 9 của tháp phản ứng tầng sôi có đường kính thay đổi 2 thông qua đường ống 6 cùng với hơi nước dạng phun mù từ đường ống 5 để tinh chế nhằm tăng sản lượng propylen.

Trong một số phương án thực hiện ưu tiên, sáng chế đề xuất các giải pháp kỹ thuật sau:

1. Quy trình sản xuất các olefin nhẹ (cụ thể là propylen) và thành phần dầu nhiên liệu có hàm lượng lưu huỳnh thấp bao gồm cho dầu nguyên liệu tiếp xúc với chất xúc tác để phản ứng trong bể phản ứng chuyển đổi xúc tác ở một nhiệt độ nhất định, tốc độ dòng nạp nguyên liệu và tỷ lệ theo khối lượng giữa chất xúc tác và dầu nguyên liệu là thích hợp để tạo ra sản phẩm phản ứng bao gồm 8-25% theo khối lượng propylen và 15-50% theo khối lượng dầu chưng cất cracking xúc tác, và đưa dầu chưng cất cracking xúc tác vào phản ứng khử lưu huỳnh bằng hydro để thu được dầu chưng cất hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp thích hợp sử dụng làm thành phần dầu nhiên liệu.

2. Quy trình theo mục 1, trong đó dầu nguyên liệu được chọn từ nhóm bao gồm các dầu hydrocarbon mỏ gồm dầu nhớt chưng cất trong chân không, dầu nhớt chưng cất trong khí quyển, dầu nhớt từ cốc, dầu khử atphan, cặn chưng cất trong chân không, cặn chưng cất trong khí quyển, dầu nặng hydro hóa, hoặc hỗn hợp của chúng, và/hoặc dầu khoáng khác được chọn từ nhóm gồm dầu than đá hóa lỏng, dầu cát dầu, dầu đá phiến hoặc hỗn hợp của chúng.

3. Quy trình theo mục 1, tháp phản ứng chuyển đổi xúc tác được chọn từ nhóm bao gồm tháp phản ứng ống đứng, tháp tầng sôi có tốc độ tuyến tính không đổi, tháp tầng sôi có đường kính không đổi, tháp nạp liệu hướng lên, tháp nạp liệu hướng xuống, hoặc kết

hợp của chúng, hoặc là tháp kết hợp bao gồm hai hoặc nhiều tháp cùng kiểu theo kiểu nối tiếp và/hoặc song song, trong đó tháp phản ứng ống đứng là tháp phản ứng ống đứng có đường kính không đổi hoặc là kiểu tầng sôi có đường kính thay đổi.

4. Quy trình theo mục 1, trong đó chất xúc tác chuyển đổi xúc tác bao gồm zeolit chiếm 1-50% theo khối lượng, oxit vô cơ chiếm 5-99% khối lượng và đất sét chiếm 0-70% khối lượng trên tổng khối lượng chất xúc tác, trong đó zeolit là zeolit có kích thước lỗ trung bình (mesoporous zeolit) và có thể có zeolit có kích thước lỗ lớn, trong đó zeolit có kích thước lỗ trung bình chiếm 51-100% theo khối lượng trên tổng khối lượng zeolit, zeolit có kích thước lỗ trung bình có tỷ lệ silic-nhôm lớn hơn 50, tốt hơn là lớn hơn 80, và zeolit có kích thước lỗ lớn chiếm 0-49% tổng khối lượng của zeolit.

5. Quy trình theo mục 1, trong đó các điều kiện cho chuyển đổi xúc tác bao gồm: nhiệt độ phản ứng là 460-750 °C, tốc độ dòng nạp nguyên liệu là 10-100 h⁻¹, và tỷ lệ khối lượng giữa chất xúc tác và dầu nguyên liệu chuyển đổi xúc tác là 4-20.

6. Quy trình theo mục 5, trong đó các điều kiện cho chuyển đổi xúc tác bao gồm: nhiệt độ phản ứng là 480-700 °C, tốc độ dòng nạp nguyên liệu là 30-80 h⁻¹, và tỷ lệ khối lượng giữa chất xúc tác và dầu nguyên liệu chuyển đổi xúc tác là 5-12.

7. Quy trình theo mục 1, trong đó dầu chưng cất cracking xúc tác có điểm sôi ban đầu không thấp hơn 200 °C và hàm lượng hydro không vượt quá 12,0 % theo khối lượng.

8. Quy trình theo mục 7, trong đó dầu chưng cất cracking xúc tác có điểm sôi ban đầu không thấp hơn 250 °C và hàm lượng hydro không vượt quá 11,5 % theo khối lượng.

9. Quy trình theo mục 1, trong đó chất xúc tác bao gồm kim loại nhóm VIB và/hoặc kim loại nhóm VIII được đỡ trên chất mang là nhôm và/hoặc chất mang silic-nhôm vô định hình được sử dụng cho bước khử lưu huỳnh bằng hydro.

10. Quy trình theo mục 9, trong đó chất xúc tác cho phản ứng khử lưu huỳnh bằng hydro bao gồm 0-10% theo khối lượng chất phụ gia, 1-40% theo khối lượng một hoặc nhiều kim loại nhóm VIII, 1-50% theo khối lượng một hoặc nhiều kim loại nhóm VIB, và một lượng vừa đủ chất mang nhôm và/hoặc chất mang silic-nhôm vô định hình, trong đó chất phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm các nguyên tố phi kim như flo, photpho, và tương tự, và các nguyên tố kim loại chẳng hạn như titan, platin, và tương tự.

11. Quy trình theo mục 1, trong đó các điều kiện khử lưu huỳnh bằng hydro bao gồm: áp suất phản ứng là 2,0-24,0 MPa, nhiệt độ phản ứng là 200-500 °C, tỷ lệ thể tích giữa hydro và dầu là 50-5000 Nm³/m³, và tốc độ dòng nạp nguyên liệu theo thể tích là 0,1-30,0 h⁻¹.

12. Quy trình theo mục 11, trong đó các điều kiện khử lưu huỳnh bằng hydro bao gồm: áp suất phản ứng là 3,0-15,0 MPa; nhiệt độ phản ứng là 300-400 °C; tỷ lệ thể tích giữa hydro và dầu là 200-2000 Nm³/m³; tốc độ dòng nạp nguyên liệu theo thể tích là 0,2-10,0 h⁻¹.

13. Quy trình theo mục 1, trong đó hàm lượng lưu huỳnh trong dầu chưng cất hydro hóa trong bước iii) không vượt quá 0,1%, và tốt hơn là không vượt quá 0,05%.

Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả rõ hơn thông qua các ví dụ không giới hạn.

Các đặc tính của dầu nguyên liệu và chất xúc tác được sử dụng trong các ví dụ và ví dụ so sánh sau đây được thể hiện tương ứng trong bảng 1 và bảng 2. Chất xúc tác cho chuyển đổi xúc tác được sử dụng trong ví dụ so sánh 1 là MMC-1, được sản xuất bởi công ty TNHH Qilu Branch of Sinopec Catalyst.

Hàm lượng hydro trong dầu chưng cất cracking xúc tác thu được trong mỗi ví dụ được xác định bằng máy phân tích cacbon và hydro theo tiêu chuẩn NB/SH/T 0656-2017.

Chất xúc tác cho chuyển đổi xúc tác được sử dụng trong các ví dụ được chuẩn bị như sau:

Trộn 969 g haloisit (mua từ công ty TNHH đất sét-cao lanh Trung Quốc với hàm lượng chất rắn là 73%) với 4300 g nước khử cation, sau đó bổ sung 781 g giả bomit (mua từ nhà máy Shandong Zibo Bauxite với hàm lượng chất rắn là 64%) và 144 ml axit clohidric (với nồng độ là 30% và trọng lượng riêng là 1,56) và khuấy đều. Hỗn hợp được khuấy đều và làm già hóa trong 1 giờ ở 60 °C, giá trị pH được giữ ở 2-4 và sau đó làm lạnh hỗn hợp ở nhiệt độ phòng. Bổ sung 5000 g bùn đã chuẩn bị trước bao gồm 1600 g zeolit có lỗ trung bình ZSM-5 (mua từ Công ty TNHH Qilu Branch of Sinopec Catalyst) có chứa nước hóa học và có tỷ lệ silic-nhôm cao hơn 150 và khuấy đều. Sau đó, hỗn hợp được làm khô bằng cách phun và rửa sạch ion Na⁺ tự do để thu được chất xúc tác. Chất xúc tác thu được được

làm già hóa ở 800 °C trong hơi nước 100%, và chất xúc tác già hóa được ký hiệu là chất xúc tác A, và đặc tính của nó được thể hiện trong bảng 2.

Chất xúc tác cho phản ứng khử lưu huỳnh bằng hydro được sử dụng trong các ví dụ được chuẩn bị như sau:

Cân 1000 g giả bomit (sản xuất bởi công ty TNHH ChangLing Branch of Sinopec Catalyst) và sau đó bổ sung 1000 ml dung dịch chứa 10 ml axit nitric (hóa chất tinh khiết). Định hình cho hỗn hợp bằng cách ép đùn trên máy ép đùn hai trục vít, sấy khô ở 120 °C trong 4 giờ, nung ở 800 °C trong 4 giờ để thu được chất mang xúc tác. Chất mang được ngâm trong 900 ml dung dịch chứa 120 g amoni florua trong 2 giờ, sấy khô ở 120 °C trong 3 giờ, và nung ở 600 °C trong 3 giờ; sau đó làm nguội ở nhiệt độ phòng. Sản phẩm thu được được ngâm thêm trong 950 ml dung dịch chứa 133 g amoni metatungstat trong 3 giờ, sấy khô ở 120 °C trong 3 giờ, nung ở 600 °C trong 3 giờ và sau đó làm nguội ở nhiệt độ phòng. Cuối cùng, sản phẩm thu được được ngâm tiếp trong 900 ml dung dịch chứa 180 g niken nitrat và 320 g amoni metatungstat trong 4 giờ, sấy khô ở 120 °C trong 3 giờ và nung ở 600 °C trong 4 giờ để tạo ra được chất xúc tác B.

Bảng 1. Các đặc tính của dầu nguyên liệu được sử dụng trong các ví dụ và ví dụ so sánh

Tên của dầu nguyên liệu	VGO +30% VR-1	Dầu nặng hydro hóa	VGO
Mật độ (20 °C), g/cm ³	0,8905	0,963	0,8597
Cặn cacbon (% khối lượng)	2,94	8,0	0,07
Thành phần (% khối lượng)			
Cacbon	86,48	87,28	85,63
Hydro	13,18	11,63	13,45
Lưu huỳnh	0,15	0,4	0,06
Nitơ	0,19	0,2	0,08
Phân tích bốn thành phần (% khối lượng)			
Các chất bão hòa	64,5	49,4	86,6
Các chất thơm	24,2	37,3	13,4

Nhựa	11,1	11,4	0,0
Các atphalten	0,2	1,9	0,0

Bảng 2. Các đặc tính của các chất xúc tác dùng trong chuyển đổi xúc tác sử dụng trong các ví dụ và ví dụ so sánh

Tên của chất xúc tác	A	MMC-1
Thành phần hóa học (% khối lượng)		
Al ₂ O ₃	49,2	50,2
Na ₂ O	0,07	0,052
Đặc tính vật lý		
Diện tích bề mặt riêng (m ² .g ⁻¹)	/	115
Mật độ khối (g.cm ⁻³)	0,79	0,80
Chỉ số mài mòn (%.h ⁻¹)	1,1	2,8
Thành phần sàng (% khối lượng)		
0-40 µm	14,2	15,8
0-80 µm	53,8	75,5
0-105 µm	/	90,5
0-149 µm	89,5	/

Ví dụ 1-a

Ví dụ được thực hiện theo sơ đồ quy trình được thể hiện trên Fig.1, sử dụng dầu nguyên liệu là VGO +30% VR-1 và chất xúc tác cho phản ứng chuyển đổi xúc tác là chất xúc tác A trên thiết bị cracking xúc tác kích thước trung bình bao gồm tháp phản ứng tầng sôi có đường kính thay đổi. Khí dầu mỏ thu được và chất xúc tác đã qua sử dụng được tách ra trong bình phân tách, và sản phẩm khí dầu mỏ được tách thành propylen, butylen, xăng và dầu chưng cất cracking xúc tác (với khoảng chưng cất là 250-500 °C và hàm lượng hydro là 11,2 % khối lượng) theo các khoảng chưng cất theo từng phân đoạn trong bộ phận phân đoạn. Các điều kiện phản ứng và phân bố sản phẩm được liệt kê trong bảng 3.

Dầu chưng cất cracking xúc tác thu được được đưa đến tháp phản ứng khử lưu huỳnh bằng hydro cùng với hydro để tiếp xúc với chất xúc tác B và phản ứng dưới điều

kiện phản ứng là 6,0 MPa, nhiệt độ phản ứng là 350 °C, tỷ lệ thể tích giữa hydro và dầu là 350 và tốc độ dòng nạp nguyên liệu theo thể tích là 2,0 h⁻¹ để thu được dầu chưng cất hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp. Dầu chưng cất hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp được sử dụng làm thành phần dầu nhiên liệu và được phối trộn với thành phần dầu nhiên liệu khác “cặn chân không VR-2” để thu được sản phẩm dầu nhiên liệu RMG 380 đáp ứng tiêu chuẩn quốc gia GB 17411-2015 về dầu nhiên liệu hàng hải, và đặc tính của nó được thể hiện trong bảng 4.

Ví dụ 1-b

Ví dụ được thực hiện theo sơ đồ quy trình được thể hiện trên Fig.1, sử dụng dầu nguyên liệu là VGO và chất xúc tác cho phản ứng chuyển đổi xúc tác là chất xúc tác A trên thiết bị cracking xúc tác kích thước trung bình bao gồm tháp phản ứng tầng sôi có đường kính thay đổi. Khí dầu mỏ thu được và chất xúc tác đã qua sử dụng được tách ra trong bình phân tách, và sản phẩm khí dầu mỏ được tách thành propylen, butylen, xăng và dầu chưng cất cracking xúc tác (với khoảng chưng cất là 250-500 °C và hàm lượng hydro là 11,3 % khối lượng) theo các khoảng chưng cất theo từng phân đoạn trong bộ phận phân đoạn. Các điều kiện phản ứng và phân bố sản phẩm được liệt kê trong bảng 3.

Ví dụ 1-c

Ví dụ được thực hiện theo sơ đồ quy trình được thể hiện trên Fig.1, sử dụng dầu nguyên liệu là VGO +30% VR-1 và chất xúc tác cho phản ứng chuyển đổi xúc tác là chất xúc tác A trên thiết bị cracking xúc tác kích thước trung bình bao gồm tháp phản ứng ống đứng có đường kính không đổi. Khí dầu mỏ thu được và chất xúc tác đã qua sử dụng được tách ra trong bình phân tách, và sản phẩm khí dầu mỏ được tách thành propylen, butylen, xăng và dầu chưng cất cracking xúc tác (với khoảng chưng cất là 250-500 °C và hàm lượng hydro là 11,2 % khối lượng) theo các khoảng chưng cất theo từng phân đoạn trong bộ phận phân đoạn. Các điều kiện phản ứng và phân bố sản phẩm được liệt kê trong bảng 3.

Ví dụ so sánh 1

Ví dụ so sánh này được tiến hành theo quy trình cracking xúc tác sâu thông thường được mô tả trong sáng chế CN1004878B, sử dụng VGO làm dầu nguyên liệu và chất xúc tác MMC-1 làm chất xúc tác cho phản ứng cracking xúc tác và diễn ra trong bộ phận kích

thước trung bình bao gồm tháp phản ứng ống thẳng đứng kết hợp với bình phản ứng tầng sôi pha đặc. Khí dầu mỏ thu được và chất xúc tác đã qua sử dụng được tách ra trong bình phân tách, và sản phẩm khí dầu mỏ được tách thành propylen, butylen, xăng và dầu tuần hoàn nhẹ (với khoảng chưng cất là 200-350 °C và hàm lượng hydro là 9,8 % khối lượng) theo các khoảng chưng cất theo từng phân đoạn trong bộ phận phân đoạn. Các điều kiện phản ứng và phân bố sản phẩm được liệt kê trong bảng 3.

Ví dụ 2

Ví dụ được thực hiện theo sơ đồ quy trình được thể hiện trên Fig.1, sử dụng dầu nguyên liệu là dầu nặng hydro hóa và chất xúc tác cho phản ứng chuyển đổi xúc tác là chất xúc tác A trên thiết bị cracking xúc tác kích thước trung bình bao gồm tháp phản ứng tầng sôi có đường kính thay đổi. Khí dầu mỏ thu được và chất xúc tác đã qua sử dụng được tách ra trong bình phân tách, và sản phẩm khí dầu mỏ được tách thành propylen, butylen, xăng và dầu chưng cất cracking xúc tác (với khoảng chưng cất là 250-500 °C và hàm lượng hydro là 10,9 % khối lượng) theo các khoảng chưng cất theo từng phân đoạn trong bộ phận phân đoạn. Các điều kiện phản ứng và phân bố sản phẩm được liệt kê trong bảng 3.

Dầu chưng cất cracking xúc tác thu được được đưa đến tháp phản ứng khử lưu huỳnh bằng hydro cùng với hydro để tiếp xúc với chất xúc tác B và phản ứng dưới điều kiện phản ứng là 9,0 MPa, nhiệt độ phản ứng là 330 °C, tỷ lệ thể tích giữa hydro và dầu là 650 và tốc độ dòng nạp nguyên liệu theo thể tích là 8,0 h⁻¹ để thu được dầu chưng cất hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp. Dầu chưng cất hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp được sử dụng làm thành phần dầu nhiên liệu và được phối trộn với thành phần dầu nhiên liệu khác “cặn chân không VR-3” để thu được sản phẩm dầu nhiên liệu RMG 180 đáp ứng tiêu chuẩn quốc gia GB 17411-2015 về dầu nhiên liệu hàng hải, và đặc tính của nó được thể hiện trong bảng 5.

Bảng 3. Các điều kiện phản ứng và phân bố sản phẩm của các ví dụ và ví dụ so sánh

Ví dụ/ví dụ so sánh	Ví dụ 1-a	Ví dụ 1-b	Ví dụ 1-c	Ví dụ 2	Ví dụ so sánh 1
Dầu nguyên liệu	VGO +30% VR-1	VGO	VGO +30% VR-1	Dầu nặng hydro hóa	VGO

Kiểu tháp phản ứng	Tầng sôi có đường kính thay đổi	Tầng sôi có đường kính thay đổi	Tầng sôi có đường kính không đổi	Tầng sôi có đường kính thay đổi	Tháp phản ứng ống đứng + tháp tầng sôi pha đặc
Nhiệt độ của vùng phản ứng thứ nhất (°C)	530	530	530 (Nhiệt độ phản ứng, °C)	530	580
Thời gian cho vùng phản ứng thứ nhất (giây)	1,2 (WHSV khoảng 95 h ⁻¹)	1,2 (WHSV khoảng 95 h ⁻¹)		1,2 (WHSV khoảng 95 h ⁻¹)	1,2 (WHSV khoảng 95 h ⁻¹)
Nhiệt độ của vùng phản ứng thứ hai (°C)	520	520	3,5 (Thời gian phản ứng, giây)	520	580 (tháp tầng sôi pha đặc)
Tốc độ dòng trong vùng phản ứng thứ hai (h ⁻¹)	30	30		30	4 (tháp tầng sôi pha đặc)
Tỷ lệ chất xúc tác/dầu	6	6	6	6	10
Phân bố sản phẩm (% khối lượng)					
khí khô	2,12	1,82	2,35	1,83	11,97
Khí hóa lỏng	32,10	33,40	32,80	30,79	42,91
Xăng	32,51	33,51	31,85	31,83	28,33
Dầu tuần hoàn nhẹ	/	/	/	/	10,94
dầu chưng cất cracking xúc tác	29,32	27,73	28,32	31,29	/
Cốc	3,95	3,54	4,68	4,26	5,85
Tổng cộng	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Chuyển đổi*	70,68	72,27	71,68	68,71	89,06
Năng suất propylen/%khối lượng	14,42	15,00	13,45	10,89	19,07
Tỷ lệ khối lượng propylen/propan	8,10	8,20	8,00	8,00	6,2
Tỷ lệ khối lượng isobuten/isobutan	1,85	1,85	1,80	1,80	0,1

Sản lượng chất lỏng tổng số (% khối lượng)	93,93	94,64	92,97	94,01	82,18
--	-------	-------	-------	-------	-------

* Chuyển đổi = năng suất khí khô + năng suất khí hóa lỏng + năng suất xăng + năng suất cốc

Từ kết quả trên bảng 3 có thể thấy, so với ví dụ so sánh 1, ví dụ 1-a và ví dụ 1-c sử dụng dầu nguyên liệu kém hơn không chỉ đạt được năng suất propylen cao tương ứng là 14,42 % theo khối lượng và 13,45 % theo khối lượng mà còn đạt được năng suất dầu chưng cất cracking xúc tác cao tương ứng là 29,32 % theo khối lượng và 28,32 % theo khối lượng, đồng thời năng suất khí khô và cốc giảm đáng kể, và năng suất chất lỏng tổng số được tăng lên đáng kể, trong khi đó ví dụ 1-b sử dụng cùng loại dầu nhiên liệu đó có thể cho năng suất propylen đạt 15,00 % theo khối lượng và năng suất dầu chưng cất cracking xúc tác đạt 27,73 % theo khối lượng với năng suất khí khô và cốc giảm đáng kể, và năng suất chất lỏng tổng số tăng lên đáng kể.

Bảng 4. Đặc tính của dầu chưng cất hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp và sản phẩm dầu nhiên liệu thu được trong Ví dụ 1-a

	Thành phần dầu nhiên liệu 1	Thành phần dầu nhiên liệu 2	Sản phẩm dầu nhiên liệu RMG 380	Tiêu chuẩn cho dầu nhiên liệu RMG 380
Tên thành phần	Dầu chưng cất hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp	Cặn chân không VR-2		
Tỷ lệ phối trộn (% theo khối lượng)	40	60		
Độ nhớt (50 °C) (mm ² /s)	9,8	2978,6	214,2	≠380
Mật độ (15 °C) (kg/m ³)	927,5	1012,7	980,4	≠991,0
Mật độ (20 °C) (kg/m ³)	926,2	1008,2	977,1	≠987,6
Chỉ số cacbon thơm tính toán (CCAI)	844,9	855,4	847,5	≠870

Hàm lượng lưu huỳnh (% theo khối lượng)	0,05	0,77	0,50	≠0,5
Giá trị axit tổng số (mgKOH/g)	0,07	0,77	0,50	≠2,5
Cặn cacbon (% khối lượng)	0,00	17,2	10,66	≠18,0

Bảng 5: Đặc tính của dầu chưng cất hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp và sản phẩm dầu nhiên liệu thu được trong Ví dụ 2

	Thành phần dầu nhiên liệu 1	Thành phần dầu nhiên liệu 2	Sản phẩm dầu nhiên liệu RMG180	Tiêu chuẩn cho dầu nhiên liệu RMG 180
Tên thành phần	Dầu chưng cất hydro hóa	Cặn chân không VR-3		
Tỷ lệ phối trộn (% theo khối lượng)	38	62		
Độ nhớt (50 °C) (mm ² /s)	9,6	2000,7	135	≠180
Mật độ (15 °C) (kg/m ³)	926,4	1003,8	974,0	≠991,0
Mật độ (20 °C) (kg/m ³)	925,3	1000,3	971,8	≠987,6
Chỉ số cacbon thơm tính toán (CCAI)	843,3	849,6	846,6	≠870
Hàm lượng lưu huỳnh (% theo khối lượng)	0,04	0,71	0,46	≠0,5
Giá trị axit tổng số (mgKOH/g)	0,06	0,72	0,47	≠2,5
Cặn cacbon (% khối lượng)	0,00	15,6	9,67	≠18,0

Các phương án thực hiện ưu tiên của sáng chế được chi tiết trên đây nhưng chỉ nhằm mục đích minh họa mà không giới hạn phạm vi của sáng chế. Các cải biến khác nhau được

thực hiện mà không rời khỏi tinh thần kỹ thuật của sáng chế đều thuộc phạm vi của sáng chế.

Cần lưu ý rằng, các đặc tính kỹ thuật khác nhau được mô tả trong các phương án thực hiện nêu trên có thể được kết hợp một cách phù hợp theo cách bất kỳ miễn là không xảy ra xung đột. Tóm lại, cách kết hợp hợp tiềm năng khác nhau không được mô tả riêng biệt trong phần mô tả sáng chế nhưng vẫn thuộc phạm vi của sáng chế.

Ngoài ra, các phương án thực hiện khác nhau của sáng chế có thể được kết hợp với nhau theo cách thức bất kỳ miễn là nó không rời khỏi tinh thần kỹ thuật của sáng chế, và do vậy, chúng đều thuộc phạm vi của sáng chế.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất propylen và thành phần dầu nhiên liệu có hàm lượng lưu huỳnh thấp, bao gồm các bước:

(i) cho dầu nguyên liệu có chứa hydrocacbon tiếp xúc một cách ngẫu nhiên với chất xúc tác chuyển đổi xúc tác để phản ứng trong bể phản ứng chuyển đổi xúc tác trong điều kiện không có khí hydro trong các điều kiện bao gồm nhiệt độ phản ứng là 500-560 °C, tốc độ dòng nạp nguyên liệu là 18-40 h⁻¹ hoặc thời gian phản ứng là 4-8 giây và tỷ lệ khối lượng giữa chất xúc tác và dầu nguyên liệu là 5-10 cho đến khi tỷ lệ chuyển đổi là 50-75% để thu được sản phẩm phản ứng có chứa propylen;

(ii) phân tách sản phẩm phản ứng trong bước (i) để thu được dầu chưng cất cracking xúc tác và propylen, trong đó dầu chưng cất cracking xúc tác có điểm sôi ban đầu không nhỏ hơn 200 °C, điểm sôi cuối cùng không lớn hơn 550 °C, và hàm lượng hydro không vượt quá 12,0% theo khối lượng, trong đó phần trăm khối lượng của propylene là 8-25% theo khối lượng và phần trăm khối lượng của dầu chưng cất cracking xúc tác là 25-50% theo khối lượng trên tổng khối lượng của dầu nguyên liệu chứa hydrocacbon;

(iii) đưa dầu chưng cất cracking xúc tác vào khử lưu huỳnh bằng hydro để thu được dầu chưng cất đã hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp có hàm lượng lưu huỳnh không lớn hơn 0,1%; và

iv) xuất dầu chưng cất đã hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp và sử dụng dầu chưng cất đã hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp đã xuất làm thành phần dầu nhiên liệu để pha trộn nhiên liệu dầu,

trong đó chất xúc tác dùng trong quá trình chuyển đổi xúc tác bao gồm zeolit chiếm khoảng 1-50% theo khối lượng, oxit vô cơ chiếm khoảng 5-99% theo khối lượng và đất sét chiếm khoảng 0-70% theo khối lượng trong tổng số khối lượng chất xúc tác.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó trong chất xúc tác dùng cho phản ứng chuyển đổi xúc tác, zeolit bao gồm 51-100% theo khối lượng zeolit có kích thước lỗ trung bình và 0-49% theo khối lượng zeolit có kích thước lỗ lớn trên tổng khối lượng zeolit, trong đó zeolit có kích thước lỗ lớn có tỷ lệ silic-nhôm trên 10.

3. Quy trình theo điểm 2, trong đó bước i) được tiến hành sao cho sản phẩm phản ứng thu được có tỷ lệ khối lượng propylen/propan không nhỏ hơn 6; và/hoặc tỷ lệ khối lượng isobuten/isobutan không nhỏ hơn 1,5.

4. Quy trình theo điểm 2, trong đó zeolit có kích thước lỗ trung bình được chọn từ nhóm bao gồm zeolit loại ZSM và zeolit ZRP; và zeolit có kích thước lỗ lớn là zeolit loại Y.

5. Quy trình theo điểm 1, trong đó bước i) được tiến hành sao cho sản phẩm phản ứng thu được có tỷ lệ khối lượng propylen/propan không nhỏ hơn khoảng 4; và/hoặc tỷ lệ khối lượng isobuten/isobutan không nhỏ hơn khoảng 1.

6. Quy trình theo điểm 1, trong đó bước i) được tiến hành sao cho năng suất dầu chung cất cracking xúc tác trong sản phẩm là 27-32% theo khối lượng trên tổng khối lượng dầu nguyên liệu chứa hydrocacbon.

7. Quy trình theo điểm 1, trong đó dầu nguyên liệu chứa hydrocacbon được chọn từ nhóm bao gồm các dầu hydrocacbon mỏ, các loại dầu khoáng khác hoặc hỗn hợp của chúng, trong đó dầu hydrocacbon mỏ được chọn từ nhóm bao gồm dầu nhớt chung cất trong chân không, dầu nhớt chung cất trong khí quyển, dầu nhớt từ cốc, dầu khử atphan, cặn chung cất trong chân không, cặn chung cất trong khí quyển, dầu nặng hydro hóa, và hỗn hợp của chúng, và dầu khoáng khác được chọn từ nhóm bao gồm dầu than đá hóa lỏng, dầu cát dầu, dầu đá phiến, và hỗn hợp của chúng.

8. Quy trình theo điểm 1, trong đó tháp phản ứng chuyển đổi xúc tác là một tháp tầng sôi duy nhất hoặc tháp kết hợp bao gồm nhiều tháp tầng sôi nối tiếp nhau hoặc nối song song nhau.

9. Quy trình theo điểm 1, trong đó dầu chung cất cracking xúc tác có điểm sôi bắt đầu không dưới 250 °C, và điểm sôi kết thúc không vượt quá 520 °C, và hàm lượng hydro không vượt quá 11,5 % theo khối lượng.

10. Quy trình theo điểm 1, trong đó bước khử lưu huỳnh bằng hydro iii) được thực hiện khi có sự hiện diện của chất xúc tác khử lưu huỳnh bằng hydro bao gồm kim loại nhóm VIB và/hoặc kim loại nhóm VIII được đỡ trên chất mang là nhôm và/hoặc chất mang silic-nhôm vô định hình.

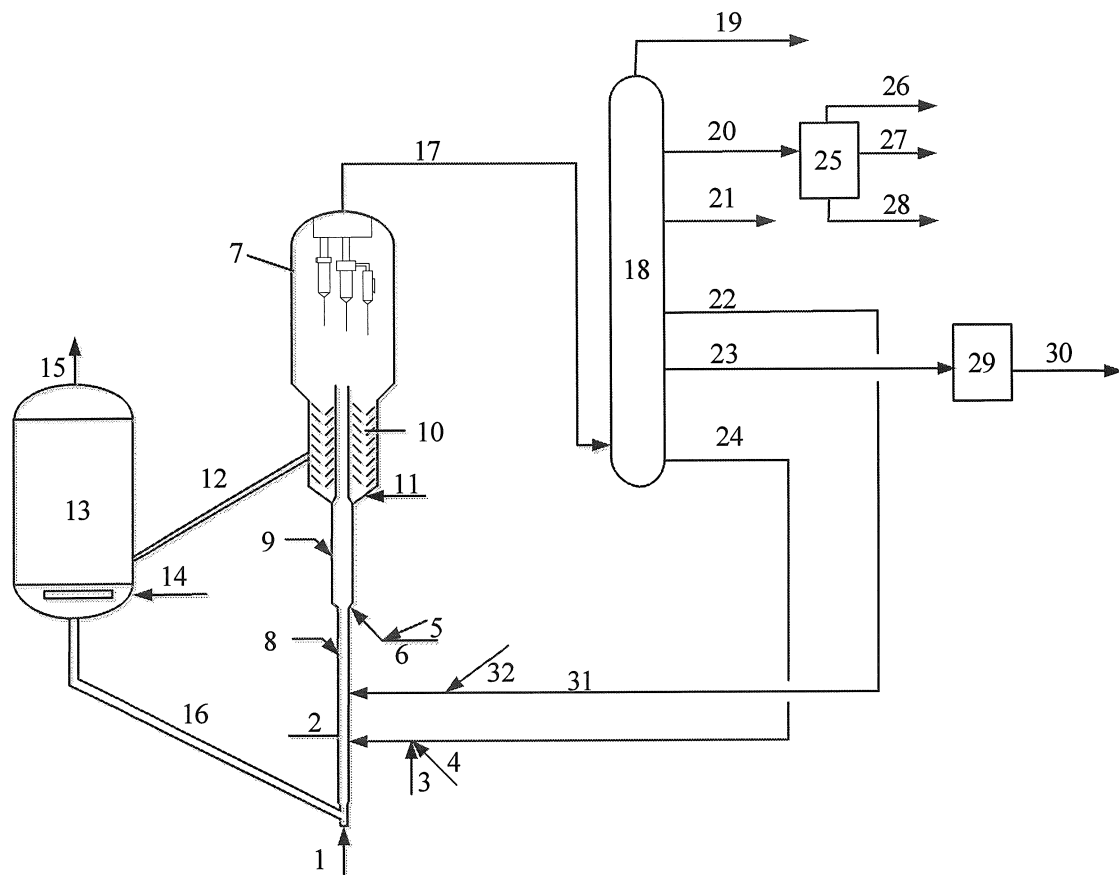
11. Quy trình theo điểm 10, trong đó chất xúc tác khử lưu huỳnh bằng hydro bao gồm chất phụ gia, 1-40% theo khối lượng ít nhất một kim loại nhóm VIII (tính theo khối lượng của oxit kim loại), và 1-50% ít nhất một kim loại nhóm VIB (tính theo khối lượng của oxit kim loại), trong đó chất phụ gia là hợp chất chứa photpho, hợp chất có chứa flo, hoặc hỗn hợp của chúng.

12. Quy trình theo điểm 1, trong đó các điều kiện của bước khử lưu huỳnh bằng hydro iii) bao gồm: áp suất phản ứng là khoảng 2,0-24,0 MPa, nhiệt độ phản ứng là khoảng 200-500 °C, tỷ lệ thể tích giữa hydro và dầu là khoảng 50-5000 Nm³/m³, và tốc độ dòng nạp nguyên liệu theo thể tích là khoảng 0,1-30,0 h⁻¹.

13. Quy trình theo điểm 1, trong đó dầu chưng cất hydro hóa thu được trong bước iii) có hàm lượng lưu huỳnh không vượt quá 0,05%.

14. Quy trình theo điểm 1, trong đó ở bước i), phần trăm khối lượng của dầu chưng cất cracking xúc tác là 27-32% theo khối lượng và khối lượng của propylen là 10-15% theo khối lượng trên tổng khối lượng của dầu nguyên liệu chứa hydrocacbon nói trên.

15. Quy trình theo điểm 1, trong đó bước i) được tiến hành sao cho sản phẩm phản ứng thu được có tỷ lệ khối lượng propylen/propan không nhỏ hơn 8; và/hoặc tỷ lệ khối lượng isobuten/isobutan không nhỏ hơn 1,8.

**Fig.1**