



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ
(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11) CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ
(51)⁷ C10G 47/12; C10G 3/00; B01J 29/14; (13) B
B01J 37/16



1-0049738

(21) 1-2018-05973 (22) 31/01/2017
(86) PCT/JP2017/003407 31/01/2017 (87) WO/2017/208497 07/12/2017
(30) 2016-110277 01/06/2016 JP
(45) 25/08/2025 449 (43) 25/03/2019 372A
(73) REVO INTERNATIONAL INC. (JP)
173 Shimotobahiroosacho, Fushimi-ku, Kyoto-shi, Kyoto 6128473, Japan
(72) TSUTO, Keiichi (JP); AZUMA, Yuichiro (JP); SHOJO, Daisaku (JP).
(74) Công ty Cổ phần Hỗ trợ phát triển công nghệ Detech (DETECH)

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT NHIÊN LIỆU LỎNG HYDROCACBON

(21) 1-2018-05973

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất nhiên liệu lỏng hydrocacbon bao gồm hydrocracking dầu nguyên liệu thô trong điều kiện có mặt của chất xúc tác hydrocracking, ở áp suất cấp hydro từ 0,1 đến 1,0 MPa, tốc độ không gian thể tích của thể tích chất lỏng dầu nguyên liệu thô từ 0,05/giờ đến 10,0/giờ, và lưu lượng hydro từ 50 đến 3000 NL mỗi 1 L dầu nguyên liệu thô, trong đó chất xúc tác hydrocracking được sản xuất theo phương pháp bao gồm khuấy hợp chất lưu huỳnh và chất xúc tác cracking trong môi trường chứa nước để cho phép phân tách lỏng- rắn (bước 1); khuấy sản phẩm rắn thu được trong bước 1 và thành phần kim loại trong môi trường chứa nước để cho phép phân tách lỏng- rắn (bước 2); nung sản phẩm rắn thu được trong bước 2 (bước 3); và khử sản phẩm rắn thu được trong bước 3, hoặc khử sản phẩm rắn thu được trong bước 3, và sau đó đưa sản phẩm được khử vào xử lý sulfua hóa (bước 4). Theo sáng chế, quá trình hydrocracking của dầu nguyên liệu thô như chất béo và dầu và dầu chung cất sinh khối, hoặc hydrocacbon hoặc tương tự trong dầu mỏ, trong một chế phẩm nhất định có thể được hoàn thành bằng cách cấp hydro áp suất thấp ở áp suất thường hoặc tương tự.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến nhiên liệu lỏng hydrocacbon là nhiên liệu lỏng vượt trội có tính dễ chảy ở nhiệt độ thấp, tính chất chống oxy hóa hoặc tính chất tương tự, thu được bằng cách hydrocracking dầu nguyên liệu thô, ví dụ, chất béo và dầu và dầu chưng cất sinh khối, hoặc hydrocacbon hoặc tương tự trong dầu mỏ, phương pháp sản xuất nhiên liệu lỏng hydrocacbon, và thiết bị sản xuất nhiên liệu lỏng hydrocacbon này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Được nhận xét rằng sản xuất hydrocacbon từ sinh khối, và với mong muốn cung cấp chúng dưới dạng nhiên liệu lỏng, từ quan điểm có thể tái sản xuất, và giảm lượng cacbon dioxit thải ra bằng cách trung hòa cacbon.

Hiện nay, như các nhiên liệu sử dụng sinh khối làm nguyên liệu thô, metyl este của axit béo được sử dụng thực tế như nhiên liệu diesel. Tuy nhiên, metyl este của axit béo tạo ra khoảng 10% glyxerol, nguyên liệu thô của chất béo và dầu như sản phẩm phụ, và việc loại bỏ hoàn toàn glyxerol này là rất khó, do đó chất lượng của nhiên liệu này bị giảm đi. Ngoài ra, metyl este của axit béo có nhược điểm là độ nhớt lớn, từ quan điểm về tính dễ chảy ở nhiệt độ thấp. Ngoài ra, metyl este của axit béo có nhóm liên kết không bão hòa trong chuỗi cacbon, do đó độ bền oxy hóa kém. Như đã mô tả ở trên, metyl este của axit béo còn có vấn đề về chất lượng.

Như nhiên liệu lỏng hydrocacbon của các thể hệ tiếp theo, dầu nguyên liệu thô sinh khối được phản ứng với hydro ở nhiệt độ cao và áp suất cao trong điều kiện xuất hiện chất xúc tác, để tạo thành hydrocacbon từ chuỗi alkyl của chất béo và dầu đã được xem xét. Tuy nhiên, nó bị giới hạn trong các kỹ thuật sản xuất nhiên liệu dầu mỏ hiện hành, nói cách khác là kỹ thuật hydrocracking nhiệt độ cao, áp suất cao (Tài liệu patent 1 và Tài liệu non-patent 1). Theo các tài liệu này, điều kiện cần áp suất cao từ 2 đến 5 MPa, và có thể giả định rằng phản ứng hầu như không diễn ra ở áp suất thường, do đó không đưa ra các kết quả thử nghiệm ở áp suất thường. Trong Tài liệu patent 1, được khuyến nghị rằng áp suất ưu tiên là từ 1 đến 5 MPa. Các nghiên cứu trong lĩnh vực này được đề cập cụ thể trong Tài liệu non-patent 1, trong đó các thử nghiệm được tiến hành mà chất xúc tác Ni hoặc Mo được hỗ trợ cho silic dioxid hoặc nhôm oxit, chất béo hoặc dầu nguyên liệu thô là dầu Jatropha, và thiết bị phản ứng tầng cố định điều áp (1 đến 8 MPa) được sử dụng, nhưng không đưa ra kết quả thử nghiệm bất kỳ ở áp suất thường.

Bên cạnh đó, được coi rằng chất béo hoặc dầu được khí hóa, và hydrocacbon được tạo ra từ khí thông qua quá trình tổng hợp Fischer-Tropsch. Những quá trình này có thể được tham khảo theo cách tương tự như các bước trong trường hợp nguyên liệu thô dầu mỏ, là một kỹ thuật cần nhiệt độ cao, áp suất cao.

Phương pháp hydrocracking chất béo hoặc dầu trong các công bố nêu trên bao gồm việc làm bão hòa nhóm liên kết không bão hòa của chất béo hoặc dầu

bằng cách hydro hóa để loại bỏ oxy, và đồng thời cracking triglyxerit của chất béo hoặc dầu. Trong phản ứng khử oxy bằng hydro, hydrocacbon trên cơ sở parafin, nước, propan, hoặc thành phần tương tự được tạo ra từ triglyxerit và hydro trong điều kiện xuất hiện của chất xúc tác bằng phản ứng khử nước hydro hóa, phản ứng khử cacbonyl, và phản ứng khử carboxyl, trong điều kiện nhiệt độ cao và áp suất cao.

Ví dụ, được bộc lộ là việc sử dụng chất xúc tác khử lưu huỳnh và hydro hóa làm chất xúc tác và dầu cộ tinh chế làm chất béo hoặc dầu, dầu cộ được cracking ở áp suất phản ứng 6 MPa và nhiệt độ phản ứng 260°C hoặc cao hơn, để sản xuất 85% hoặc tương đương phân đoạn dầu gazoin, 10% nước, và 5% khí (cacbon dioxit, metan, propan). Sản phẩm phản ứng thu được này được tạo thành bởi một hydrocacbon mạch thẳng có từ 15 nguyên tử cacbon đến 18 nguyên tử cacbon, có các tính chất vật lý gần giống dầu gazoin (Tài liệu non-patent 2). Tuy nhiên, vì N-parafin là thành phần chính, nên có nhược điểm là tính dễ chảy ở nhiệt độ thấp, và sản phẩm không đáp ứng đầy đủ các tính chất khác để làm nhiên liệu.

Mặt khác, kỹ thuật hydrocracking tạo ra hydrocacbon trong dầu mỏ gần như đang ở mức hoàn hảo và được nhiều người biết đến để thực hành. Theo sách giáo khoa (Tài liệu non-patent 3), chất xúc tác trong đó một kim loại quý như platin được thêm vào chất xúc tác axit rắn trên cơ sở zeolit được sử dụng làm chất xúc tác cracking, và naphta, dầu lửa, dầu gazoin, hoặc tương tự được tạo ra trong phản ứng trong điều kiện nhiệt độ cao, áp suất cao. Trong quá trình phản

ứng, bên cạnh quá trình cracking của chuỗi hydrocacbon, còn diễn ra quá trình khử hydro đóng vòng, khử hydro, hoặc sự đồng phân hóa, do đó các tính chất vật lý cần thiết cho nhiên liệu như lượng nhiệt lượng, chỉ số octan, và chỉ số xetan được thiết lập. Bằng cách thêm platin vào chất xúc tác, sự hình thành cacbon trên chất xúc tác gây ra bởi sự thiếu hụt hydro trong các phản ứng khác nhau được đề cập ở trên sẽ bị đình trệ bởi hydro áp suất cao, điều này làm cho tuổi thọ của chất xúc tác thực tế bền. Tuy nhiên, sự hình thành cacbon tối ưu không bị đình trệ, do đó tuổi thọ của chất xúc tác bị giới hạn. Sự phát triển của chất xúc tác có tuổi thọ dài hơn thậm chí còn được mong muốn hơn.

Các tài liệu đã biết trong tình trạng kỹ thuật

Các tài liệu patent

Tài liệu patent 1: JP-A-2011-148909

Các tài liệu non-patent

Tài liệu non-patent 1: Dai-6-Kai Shin Enerugii Shinpoziumu (*6th New Energy Symposium*) (March 11, 2011) “Shokubutsu-yu karano Baio-Keiyu (BHD) no Seizo (*Production of Bio-Hydrogenated Diesel (BHD) from Vegetable Oils*),” (Independent Administrative Agency) the National Institute of Advanced Industrial and Technology (AIST), LIU, MURATA, INABA, TAKAHARA

Tài liệu non-patent 2: Koyama et al., “Jidosha-Nenryo notameno Shokubutsuyu no Suisoka Shori Kotei (*Hydrogenation Treatment Process of Vegetable Oils for Automobile Fuels*)” SAE paper, No. 2007-01-2030(2007) 1-6

Tài liệu non-patent 3: “*Atarashii Shokubai Kagaku (New Catalyst Chemistry)* 2nd edition,” Kikuchi et al., Sankyo Shuppan, 1997

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề cần được giải quyết

Theo đó, mục đích của sáng chế là cung cấp nhiên liệu lỏng được sản xuất bằng cách hydrocracking dầu nguyên liệu thô như chất béo và dầu và dầu chưng cất sinh khối, hoặc hydrocacbon hoặc tương tự trong dầu mỏ, do đó có tính dễ chảy ở nhiệt độ thấp và độ ổn định oxy hóa và có hiệu suất nhiên liệu, độ ổn định bắt cháy và các đặc tính tương tự như một nhiên liệu tương đương với dầu lửa hoặc dầu gazoin, và phương pháp sản xuất nhiên liệu lỏng này. Mục đích khác của sáng chế là cung cấp thiết bị sản xuất nhiên liệu lỏng một cách có lợi về mặt kinh tế. Mục đích khác nữa của sáng chế là cung cấp chất xúc tác trong đó nhiên liệu lỏng có thể được sản xuất ngay cả khi khí hydro được cấp ở áp suất cấp thấp hơn áp suất thường, phương pháp sản xuất sử dụng chất xúc tác và thiết bị sản xuất sử dụng chất xúc tác này.

Cách thức giải quyết vấn đề

Kết quả của các nghiên cứu chuyên sâu nhằm giải quyết các vấn đề nêu trên, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng các nguyên liệu thô của các nhiên liệu lỏng hydrocacbon khác nhau phải chịu quá trình hydrocracking trong điều kiện xuất hiện của chất xúc tác mới ở áp suất thường hoặc áp suất thấp 1,0 MPa hoặc nhỏ hơn, nhờ đó nhiên liệu lỏng tương đương với dầu lửa hoặc dầu gazoin có thể được sản xuất một cách có lợi về mặt kinh tế, và do đó sáng chế đã được

hoàn thiện.

Cụ thể, bản chất sáng chế đề cập đến:

(1) phương pháp sản xuất nhiên liệu lỏng hydrocacbon, trong đó phương pháp này bao gồm hydrocracking dầu nguyên liệu thô trong điều kiện xuất hiện của chất xúc tác hydrocracking,

ở áp suất cấp hydro từ 0,1 đến 1,0 MPa,

tốc độ không gian thể tích của thể tích chất lỏng dầu nguyên liệu thô từ 0,05/giờ đến 10,0/giờ, và

tỷ lệ giữa lưu lượng hydro với lưu lượng dầu nguyên liệu thô từ 50 đến 3000 NL hydro mỗi 1 L dầu nguyên liệu thô, trong đó chất xúc tác hydrocracking được sản xuất theo phương pháp bao gồm các bước:

khuấy một hoặc nhiều hợp chất lưu huỳnh được chọn từ nhóm bao gồm thioure, N,N'-diethylthioure, và thioaxetamit, và chất xúc tác cracking trong môi trường chứa nước để cho phép phân tách lỏng-rắn (bước 1);

khuấy sản phẩm rắn thu được trong bước 1 và ít nhất một thành phần kim loại trong môi trường chứa nước để cho phép phân tách lỏng-rắn (bước 2);

nung sản phẩm rắn thu được trong bước 2 (bước 3); và

khử sản phẩm rắn thu được trong bước 3, hoặc khử sản phẩm rắn thu được trong bước 3, và sau đó đưa sản phẩm được khử vào xử lý sulfua hóa (bước 4);

(2) nhiên liệu lỏng hydrocacbon được sản xuất theo phương pháp sản xuất nhiên liệu lỏng hydrocacbon như đã nêu ở mục (1) nêu trên; và

(3) thiết bị sản xuất nhiên liệu lỏng hydrocacbon bao gồm hydrocracking

dầu nguyên liệu thô, trong đó thiết bị này bao gồm ít nhất các bộ phận cấp dầu nguyên liệu thô và khí hydro, bộ phận phản ứng, và bộ phận thu gom sản phẩm phản ứng, trong đó trong bộ phận phản ứng có mặt chất xúc tác hydrocracking được sản xuất theo phương pháp bao gồm các bước:

khuấy một hoặc nhiều hợp chất lưu huỳnh được chọn từ nhóm bao gồm thioure, N,N'-diethylthioure, và thioaxetamit, và chất xúc tác cracking trong môi trường chứa nước để cho phép phân tách lỏng-rắn (bước 1);

khuấy sản phẩm rắn thu được trong bước 1 và ít nhất một thành phần kim loại trong môi trường chứa nước để cho phép phân tách lỏng-rắn (bước 2);

nung sản phẩm rắn thu được trong bước 2 (bước 3); và

khử sản phẩm rắn thu được trong bước 3, hoặc khử sản phẩm rắn thu được trong bước 3, và sau đó đưa sản phẩm được khử vào xử lý sulfua hóa (bước 4).

Hiệu quả của sáng chế

Theo sáng chế, quá trình hydrocracking của dầu nguyên liệu thô như chất béo và dầu và dầu chung cất sinh khối, hoặc hydrocacbon trong dầu mỏ, chế phẩm cụ thể có thể thu được bằng cách cấp hydro áp suất thấp có áp suất thường hoặc tương tự. Nhiên liệu lỏng hydrocacbon thu được bằng phương pháp này là sản phẩm tương đương với dầu mỏ và dầu gazoin, và theo sáng chế nhiên liệu này có thể được sản xuất một cách có lợi về mặt kinh tế.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig. 1 là đồ thị thể hiện sự phân bố các lỗ rỗng của chất xúc tác A và zeolit.

Fig. 2 là đồ thị thể hiện sự phân bố các lỗ rỗng của chất xúc tác B và zeolit.

Fig. 3 là sơ đồ của thiết bị sản xuất nhiên liệu lỏng hydrocacbon theo sáng chế.

Fig. 4 là sắc ký đồ của thành phần ngưng tụ của sản phẩm phản ứng.

Mô tả chi tiết sáng chế

1. Phương pháp sản xuất nhiên liệu lỏng hydrocacbon

Phương pháp sản xuất nhiên liệu lỏng hydrocacbon theo sáng chế bao gồm hydrocracking dầu nguyên liệu thô trong điều kiện xuất hiện của chất xúc tác hydrocracking,

ở áp suất cấp hydro từ 0,1 đến 1,0 MPa,

tốc độ không gian thể tích của thể tích chất lỏng dầu nguyên liệu thô từ 0,05/giờ đến 10,0/giờ, và

tỷ lệ giữa lưu lượng hydro với lưu lượng dầu nguyên liệu thô từ 50 đến 3000 NL hydro mỗi 1 L dầu nguyên liệu thô,

trong đó chất xúc tác hydrocracking được sản xuất theo phương pháp bao gồm các bước:

khuấy một hoặc nhiều hợp chất lưu huỳnh được chọn từ nhóm bao gồm thioure, N,N'-diethylthioure, và thioaxetamit, và chất xúc tác cracking trong môi trường chứa nước để cho phép phân tách lỏng- rắn (bước 1);

khuấy sản phẩm rắn thu được trong bước 1 và ít nhất một thành phần kim loại trong môi trường chứa nước để cho phép phân tách lỏng- rắn (bước 2);

nung sản phẩm rắn thu được trong bước 2 (bước 3); và

khử sản phẩm rắn thu được trong bước 3, hoặc khử sản phẩm rắn thu được trong bước 3, và sau đó đưa sản phẩm được khử vào xử lý sulfua hóa (bước 4).

Dầu nguyên liệu thô theo sáng chế tốt hơn là, nhưng không chỉ giới hạn ở, một hoặc nhiều loại nguyên liệu được chọn từ chất béo và dầu như dầu hạt cải, dầu hạt bông, dầu cọ, dầu dừa, dầu hướng dương, dầu đậu nành, dầu gạo, dầu cọ, dầu, dầu dừa, dầu Jatropha, và dầu ôliu, và chất béo và dầu khác từ dầu động vật và tảo cũng được ưu tiên. Ngoài ra, các loại dầu ăn thải được tiêu thụ để làm dầu chiên Tempura hiện đang được ưu tiên. Dầu sẫm màu thu được từ quá trình được sử dụng của chất béo và dầu, và các loại dầu động vật khác cũng có thể được sử dụng. Dầu chưng cất sinh khối được làm từ một loại gỗ phế thải chẳng hạn như vật liệu được cắt tỉa làm nguyên liệu thô, và thuộc dầu nguyên liệu thô theo sáng chế. Hydrocacbon trong dầu mỏ cũng thuộc dầu nguyên liệu thô theo sáng chế, và dầu nguyên liệu thô bao gồm dầu gazoin và các thành phần có số nguyên tử cacbon lớn hơn dầu gazoin, và các loại dầu thải khác nhau. Dầu nguyên liệu thô có thể được tạo thành bởi một loại duy nhất hoặc được tạo thành bởi nhiều loại.

Một ví dụ về quy trình phản ứng trong quá trình sản xuất nhiên liệu lỏng hydrocacbon sẽ được mô tả chi tiết. Theo sáng chế, dầu được sản xuất thu được bằng cách cho dầu nguyên liệu thô đi qua lớp chất xúc tác chứa chất xúc tác xác định cùng với hydro trong các điều kiện phản ứng nhất định.

Áp suất cấp hydro trong quá trình xử lý là từ 0,1 đến 1,0 MPa, tốt hơn là

0,8 MPa hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là từ 0,1 đến 0,5 MPa. Vì thiết bị khí áp suất cao sẽ phải theo quy định nếu áp suất vượt quá 1,0 MPa, áp suất không mong muốn về mặt kinh tế. Tốt hơn nữa, áp suất này là áp suất có thể giữ một lưu lượng hydro nhất định để đo áp suất thường hoặc thiếu hụt áp suất của thiết bị sản xuất. Khi áp suất cấp hydro không thỏa mãn giới hạn dưới nêu trên, có xu hướng là phản ứng bị suy giảm, hoặc hoạt tính bị giảm nhanh chóng.

Ở đây, trong trường hợp hydro áp suất thấp, quá trình hydro hóa được ưu tiên vì tiền chất cacbua (một polyme cacbon ở giai đoạn đầu) có khả năng được tạo ra trong điều kiện thiếu hydro. Vì trong quá trình hydro hóa, hệ thống điều áp hydro có lợi thế về mặt nhiệt động học, nên hydro áp suất cao có ý nghĩa quan trọng. Tuy nhiên, xét đến vấn đề rằng có thể thực hiện quá trình hydro hóa chất béo hoặc dầu thông thường (sự bão hòa của nhóm liên kết đôi) ở 0,2 đến 0,8 Mpa, quá trình hydro hóa của tiền chất cacbua có thể được thực hiện ở hydro áp suất thấp là 0,8 Mpa hoặc ở áp suất cao nhất.

Lưu lượng dầu nguyên liệu thô được đặt ở một giá trị nhất định. Cụ thể, lưu lượng dầu nguyên liệu thô nêu trên được đặt ở tốc độ không gian thể tích từ 0,05/giờ đến 10,0/giờ, tốt hơn là từ 0,1/giờ đến 5,0/giờ, và tốt hơn nữa là từ 1/giờ đến 2/giờ. Theo sáng chế, tốc độ không gian thể tích càng thấp thì phản ứng càng thuận lợi. Khi tốc độ không gian thể tích nhỏ hơn giới hạn dưới nêu trên, thì sẽ cần một bình phản ứng có thể tích bên trong rất lớn, do đó có thể sẽ cần đầu tư cơ sở vật chất quá mức. Mặt khác, khi tốc độ không gian thể tích vượt quá giới hạn trên nêu trên, phản ứng không có khả năng tiến triển đủ.

Tỷ lệ giữa lưu lượng hydro với lưu lượng dầu nguyên liệu thô được đặt ở mức từ 50 đến 3000 NL (lít ở điều kiện thường) hydro mỗi 1 L dầu nguyên liệu thô, và tốt hơn là từ 100 đến 2000 NL hydro mỗi 1 L dầu nguyên liệu thô. Khi tỷ lệ của hydro với dầu nguyên liệu thô không đáp ứng giới hạn dưới nêu trên, có một số xu hướng làm giảm khả năng phản ứng, và giảm hoạt tính một cách nhanh chóng. Mặt khác, khi tỷ lệ này vượt quá giới hạn trên nêu trên, có thể cần phải đầu tư quá nhiều vào cơ sở vật chất cho một nguồn cấp hydro hoặc tương tự.

Tốt hơn là chất xúc tác hydrocracking được đổ đầy trong một bình phản ứng, chẳng hạn như một ống phản ứng đã biết. Như một dạng của bình phản ứng, phương pháp tầng cố định có thể được sử dụng. Hydro có thể được sử dụng ở dạng cùng dòng hoặc ngược dòng với dầu nguyên liệu thô. Ngoài ra, một dạng trong đó việc kết hợp các dạng ngược dòng và cùng dòng có thể được sử dụng bằng cách sử dụng nhiều bình phản ứng. Dạng chung là dạng dòng chảy xuống, và dạng khí- lỏng cùng dòng có thể được sử dụng. Ngoài ra, các bình phản ứng có thể được sử dụng riêng lẻ hoặc kết hợp nhiều bình, và có thể sử dụng cấu trúc trong đó phần bên trong của một bình phản ứng được phân vùng thành nhiều lớp chất xúc tác.

Nhiệt độ phản ứng, nói cách khác, nhiệt độ mà tại đó dầu nguyên liệu thô nêu trên và hydro được duy trì ở mức tốt hơn là từ 200°C đến 500°C. Khi nhiệt độ phản ứng thấp hơn 200°C, trong một số trường hợp, phản ứng mong muốn không có thể xảy ra do tùy thuộc vào các loại nguyên liệu thô, và khi nhiệt độ phản ứng vượt quá 500°C, có một số xu hướng cho thấy sự tạo thành cacbon của

dầu nguyên liệu thô tiến triển, do đó làm cho tuổi thọ của chất xúc tác ngắn hơn. Nhiệt độ phản ứng tốt hơn nữa là từ 250°C đến 500°C, và còn tốt hơn nữa là từ 300°C đến 450°C.

Thành phần được hydrocracking trong bình phản ứng có thể phải chịu, ví dụ, bước phân tách khí- lỏng, bước chưng lưu, hoặc tương tự, theo đó nhiên liệu lỏng hydrocarbon chứa phân đoạn cụ thể có thể được tách. Bằng cách xử lý, nhiên liệu lỏng hydrocarbon tương đương với dầu gazoin hoặc dầu lửa có thể được sản xuất. Ở đây, với phản ứng của thành phần oxy và thành phần lưu huỳnh có trong dầu nguyên liệu thô, có khả năng tạo ra nước, cacbon monoxit, cacbon dioxit, hydro sulfua, hoặc tương tự. Tuy nhiên, các thành phần này có thể được loại bỏ bằng cách thiết lập một cơ cấu phân tách khí- lỏng và các thiết bị khác để loại bỏ khí phụ phẩm giữa nhiều bình phản ứng, và trong bước thu gom sản phẩm tạo thành.

Như vậy, nhiên liệu lỏng hydro tương đương với dầu gazoin hoặc dầu lửa có thể được sản xuất.

2. Chất xúc tác hydrocracking

Phương pháp sản xuất nhiên liệu lỏng hydrocarbon theo sáng chế được hoàn thành bằng phản ứng dầu nguyên liệu thô, ví dụ, chất béo và dầu, và dầu chung cất sinh khối, hoặc hydrocarbon trong các loại dầu mỏ, với khí hydro áp suất thấp, trong điều kiện xuất hiện của chất xúc tác hydrocracking. Ví dụ, chất xúc tác có thể được sản xuất bằng phương pháp sau, cụ thể, phương pháp bao gồm các bước:

khuấy hợp chất lưu huỳnh và chất xúc tác cracking trong môi trường chứa nước để cho phép phân tách lỏng- rắn (bước 1);

khuấy sản phẩm rắn thu được trong bước 1 và ít nhất một thành phần kim loại trong môi trường chứa nước để cho phép phân tách lỏng- rắn (bước 2);

nung sản phẩm rắn thu được trong bước 2 (bước 3); và

khử sản phẩm rắn thu được trong bước 3, hoặc khử sản phẩm rắn thu được trong bước 3, và sau đó đưa sản phẩm được khử vào xử lý sulfua hóa (bước 4).

Được khuyến nghị về mặt công nghiệp, tốt hơn là việc điều chế chất xúc tác từ bước 1 đến bước 4 được thực hiện bằng phương pháp *in-situ*, trong đó phương pháp này bao gồm, ví dụ, làm đầy ống phản ứng bằng zeolit trước đó, lặp lại tuần tự các bước xử lý từ bước 1 đến bước 4 trong khi tuần hoàn và tiếp xúc với chất lỏng điều chế, sau đó loại bỏ chất lỏng, và cho tiếp xúc với khí như xử lý nhiệt.

Trong bước 1, hợp chất lưu huỳnh và chất xúc tác cracking được khuấy trong môi trường chứa nước để cho phép phân tách lỏng- rắn.

Ví dụ, cho chất xúc tác cracking vào 100 g nước cất với lượng tốt hơn là từ 5 g đến 30 g, và tốt hơn nữa là từ 10 g đến 20 g, và hợp chất lưu huỳnh với lượng tốt hơn là từ 3 g đến 15 g, và tốt hơn nữa là từ 5 g đến 10 g, và các thành phần này được khuấy ở nhiệt độ môi trường (ví dụ, từ 15°C đến 25°C). Thời gian khuấy tốt hơn là từ 6 giờ đến 24 giờ, và tốt hơn nữa là từ 12 giờ đến 24 giờ. Tiếp theo, việc phân tách lỏng- rắn được thực hiện bằng phương pháp thông

thường để thu gom sản phẩm rắn. Trong quá trình phân tách lỏng- rắn, sản phẩm rắn có thể được rửa bằng nước nhiều lần.

Chất xúc tác cracking theo sáng chế, nhưng không chỉ giới hạn ở, tốt hơn là một axit rắn có chức năng như một chất mang chất xúc tác, và một hoặc nhiều axit rắn được chọn từ nhóm bao gồm silic dioxid, silic dioxid-nhôm oxit, zeolit, silic dioxid-ziricon oxit, nhôm oxit-ziricon oxit, và titan dioxid được khuyến nghị là những loại được ưu tiên hơn. Zeolit đề cập đến nhôm silicat có các lỗ rỗng trong tinh thể, và zeolit loại Y, zeolit loại X, zeolit ZSM, và các loại tương tự được ưu tiên. Trong số đó, zeolit loại Y được ưu tiên hơn theo sáng chế vì kích thước lỗ rỗng của zeolit là lớn nhất, và các phân tử lớn hơn dự định bị bề gãy có khả năng bị thâm nhập, và do đó phần bên trong của các lỗ rỗng có thể được sử dụng một cách hiệu quả.

Kích thước hạt của các axit rắn này tốt hơn là từ 0,01 mm đến 3,0 mm, và tốt hơn nữa là từ 0,03 mm đến 3,0 mm. Khi kích thước hạt nhỏ hơn 0,01 mm, điều đó không phải là không mong muốn vì sự mất áp suất của lớp chất xúc tác trở nên quá mức, và lượng chất xúc tác phân tán có khả năng tăng lên. Mặt khác, khi kích thước hạt lớn hơn 3 mm, có không gian tạo thành giữa các chất xúc tác, để chất béo và dầu có thể đi qua; tuy nhiên, các hạt lớn hơn là không mong muốn vì diện tích bề mặt mỗi đơn vị thể tích nhỏ, do đó làm giảm hiệu quả tiếp xúc. Trong trường hợp ứng dụng công nghiệp, chất xúc tác có các kích thước hạt từ 0,5 mm đến 3 mm được ưu tiên sử dụng hơn, từ quan điểm xử lý các hạt chất xúc tác.

Vị trí triglyxerit của chất béo hoặc dầu bị bẻ gãy bởi phản ứng khử cacbonyl, phản ứng khử carboxyl, phản ứng khử nước hydro hóa với một chất xúc tác kiềm và chất xúc tác hydrua kim loại trong điều kiện xuất hiện của khí hydro. Các phản ứng cần thiết trong quá trình chuyển nhiên liệu thành dầu lửa hoặc dầu gazoin, chẳng hạn như cracking để tạo thành các thành phần có trọng lượng phân tử thấp, phản ứng khử hydro, phản ứng đồng phân hóa, phản ứng tạo vòng hoặc tương tự, do sự phân tách của chuỗi cacbon tiến triển với các ion carbeni được tạo ra bởi các vị trí axit Brønsted của axit rắn (Tài liệu non-patent 3 nêu trên). Do đó, để đáp ứng hai điểm nêu trên, axit rắn có chức năng là chất hỗ trợ cho chất xúc tác kim loại, và chất hỗ trợ của chất xúc tác kim loại là các yêu cầu cần thiết để đáp ứng các phản ứng khác nhau nêu trên. Do đó, chất hỗ trợ xúc tác là một axit rắn, và mỗi loại silic dioxit- nhôm oxit và zeolit có các vị trí nhôm oxit cơ bản được ưu tiên.

Zeolit được ưu tiên vì kích thước lỗ rỗng nhỏ và diện tích bề mặt riêng lớn. Tuy nhiên, trong trường hợp chất béo hoặc dầu, khi kích thước của phân tử là khoảng 40 Å hoặc lớn hơn, ví dụ, kích thước lỗ rỗng của zeolit loại Y lớn nhất là khoảng 10 Å, và hoạt động xúc tác của zeolit tác động hiệu quả bị giới hạn ở bề mặt ngoài của các hạt chất xúc tác ở giai đoạn bẻ gãy đầu tiên. Tuy nhiên, nếu nhiều kim loại được hỗ trợ để lấp đầy các hạt chất xúc tác kim loại siêu mịn trong các lỗ rỗng, thì hydro sẽ nhanh chóng thâm nhập vào các lỗ rỗng (lỗ vào ở trong pha khí vì sự xuất hiện của khí cracking ở dạng khí), do đó hydro bị phân ly bởi chất xúc tác kim loại, nhờ đó tạo ra một lượng lớn hydro hoạt động. Một

kim loại nhóm platin rất hữu ích trong quá trình phân ly hydro, và niken truyền hoạt động, tràn ra hydro. Các vị trí axit của các vị trí hoạt động cracking của zeolit tạo ra một loại hydrocacbon nặng (cacbon) bằng phản ứng trùng hợp hoặc tương tự trong phản ứng cracking hydrocacbon, do đó làm mất hoạt tính; tuy nhiên, quá trình tái sinh được lặp lại bằng hydro hoạt động, tràn ra, do đó ngăn ngừa sự kết tủa của cacbon. Ngoài ra, kể từ khi hydro hoạt động, tràn ra được chấp nhận trong axit Brønsted của axit rắn (The Japan Society of Adsorption, *Adsorption News* 25(2) (July 2011), H. Hattori; *Shokubai (Catalyst)* 45, 327 (2003)), được giả định rằng hydro hoạt động, tràn ra được truyền từ bên trong ra bề mặt ngoài của zeolit. Nhìn chung, quá trình cracking và hydro hóa chất béo hoặc dầu được tăng tốc trên bề mặt của các hạt zeolit. Vì hydro hoạt động được cấp một số lượng lớn từ bên trong các hạt zeolit ra ngoài bề mặt, nên sự tạo thành cacbon gây ra do thiếu hụt hydro vì quá trình cracking bị triệt tiêu. Do đó, sự tạo thành cacbon bị triệt tiêu ngay cả với hydro áp suất thấp 1 Mpa hoặc nhỏ hơn, do đó chức năng của chất xúc tác được thể hiện một cách hiệu quả.

Khi xem xét về mặt kỹ thuật hóa học, bề mặt hạt chất xúc tác được phủ bởi một màng lỏng, do đó hydro cần được hòa tan trong chất lỏng này, và hydro hòa tan cần khuếch tán để tiếp cận được chất xúc tác kim loại. Vì độ hòa tan của hydro rất thấp, nên nó là trở ngại đối với độ linh động của hydro, do đó cần có hydro áp suất cao. Chất xúc tác hydrocracking theo sáng chế tiếp cận chất xúc tác kim loại thông qua các vị trí axit từ bên trong các lỗ rỗng, do đó có thể giả định rằng hydro được cấp đủ ngay cả trong điều kiện áp suất thường.

Tuy nhiên, một công cụ hỗ trợ một lượng lớn các hạt kim loại bên trong các lỗ rỗng của zeolit hoặc loại tương tự vẫn chưa được biết đến theo cách thông thường. Các tác giả sáng chế đã nghiên cứu chuyên sâu để nhận biết cấu trúc chất xúc tác từ những giả định và cân nhắc ở trên. Kết quả là, các tác giả sáng chế đã đưa ra một phương pháp mới để điều chế chất xúc tác.

Hợp chất lưu huỳnh được sử dụng trong sáng chế bao gồm một hoặc nhiều thành phần được chọn từ nhóm bao gồm thioure, N,N'-diethylthioure, và thioaxetamit.

Trong bước 2, sản phẩm rắn thu được trong bước 1 và ít nhất một thành phần kim loại được khuấy trong môi trường chứa nước để cho phép phân tách lỏng-rắn.

Ví dụ, cho vào 100 g nước cất sản phẩm rắn thu được trong bước 1 với lượng tốt hơn là từ 5 g đến 30 g, và tốt hơn nữa là từ 10 g đến 20 g, và thành phần kim loại với lượng tốt hơn là từ 0,2 g đến 5,0 g, và tốt hơn nữa là từ 0,3 g đến 3,0 g, và các thành phần này được khuấy ở nhiệt độ môi trường (ví dụ, từ 15°C đến 25°C). Thời gian khuấy tốt hơn là từ 2 giờ đến 8 giờ, và tốt hơn nữa là từ 4 giờ đến 8 giờ. Tiếp theo, hỗn hợp được phân tách lỏng-rắn bằng phương pháp thông thường để thu nhận sản phẩm rắn. Trong quá trình phân tách lỏng-rắn, sản phẩm rắn có thể được rửa bằng nước nhiều lần. Khi nhiều kim loại được áp dụng, các thành phần kim loại có thể được trộn và được áp dụng, hoặc một trong các thành phần kim loại này có thể được đưa ra khuấy trộn và phân tách lỏng-rắn, và sau đó thành phần kim loại khác có thể được đưa ra khuấy trộn và

phân tách lỏng-rắn.

Tốt hơn là thành phần kim loại là một hoặc nhiều kim loại được chọn từ platin, ruteni, paladi, iridi, niken, sắt, coban, molybden, reni, đồng, và magie. Trong trường hợp nguyên liệu thô là chất béo hoặc dầu, đồng được thêm vào một cách hiệu quả trong quá trình cracking và hydro hóa gốc este. Đồng (Cu) cũng cung cấp các tính chất của một kim loại kiềm, do đó cho thấy các hiệu quả của phản ứng khử carboxyl, và nước được tạo ra bằng cách khử oxy do tác dụng của phản ứng oxy hóa khử của Cu, do đó góp phần vào quá trình cracking gốc este. Do đó, nên bổ sung thêm Cu. Ngoài ra, vì magie oxit có hiệu quả khi xét đến phản ứng khử carboxyl với chất xúc tác kiềm, nên được khuyến nghị bổ sung magie. Hơn nữa, khi xử lý sulfua hóa được thực hiện sau khi khử trong bước 4, tốt hơn là thêm molybden. Do đó, niken và ruteni, vốn không đắt trong số các kim loại quý, và phức hợp với đồng hoặc magie thậm chí còn được ưu tiên hơn về chức năng và lợi thế kinh tế, và thậm chí còn tốt hơn nữa khi sử dụng molybden.

Trong bước 3, sản phẩm rắn thu được trong bước 2 được nung. Tốt hơn là nung sản phẩm rắn bao gồm nung trong hydro (khí) trước, và sau đó nung trong không khí.

Sản phẩm rắn thu được trong bước 2 được làm khô, và sản phẩm khô được xử lý nhiệt ở nhiệt độ tốt hơn là từ 150°C đến 300°C trong khí hydro. Nhiệt độ được ưu tiên hơn là từ 200°C đến 250°C. Tốt nhất là thời gian xử lý nhiệt trong khí hydro này là từ 1 giờ đến 5 giờ. Sau một thời gian nhất định, sản phẩm đã

qua xử lý nhiệt được nung trong không khí ở nhiệt độ tốt hơn là từ 300°C đến 500°C. Nhiệt độ được ưu tiên hơn là từ 350°C đến 450°C. Tốt nhất là thời gian xử lý nhiệt trong không khí này là từ 1 giờ đến 5 giờ.

Các cơ chế giả định cho bước nung được mô tả ở trên như sau.

Các ion kim loại được kim loại hóa bằng cách xử lý nhiệt trong hydro, do đó thành phần lưu huỳnh trở thành các hạt lưu huỳnh. Cả hai đều cung cấp một hỗn hợp các hạt chùm nguyên tử. Bằng cách nung trong không khí, một sản phẩm hữu cơ bị bẻ gãy và phân tán, và các hạt lưu huỳnh được chuyển đổi thành SO₂ và phân tán, do đó tạo ra các hạt siêu mịn của thành phần chất xúc tác kim loại có các lỗ rỗng của các kích thước cụm. Trong quá trình xử lý nhiệt ở nhiệt độ vượt quá 500°C trong không khí, vì nhiệt độ vượt quá một phần ba nhiệt độ của điểm nóng chảy kim loại, nên sự kết tụ rất có thể xảy ra do sự khuếch tán nhiệt trong nhiều trường hợp, và các lỗ rỗng của các kích thước cụm nêu trên có khả năng biến mất một cách không mong muốn.

Các hạt chất xúc tác niken kiểu Raney có các lỗ rỗng có kích thước hạt của chúng trong kích thước của kích thước hạt zeolit ngay cả khi kết tụ và kích thước hạt lớn bằng 10 Å hoặc nhỏ hơn, do đó diện tích bề mặt riêng của các hạt kim loại được giữ lại lớn.

Trong bước 4, sản phẩm rắn thu được trong bước 3 bị khử. Quá trình khử sản phẩm rắn có thể được hoàn thành bằng cách nung trong điều kiện xuất hiện của hydro (khí).

Nhiệt độ trong quá trình nung nóng, cùng cách thức như trường hợp nung

trong không khí ở trên, tốt hơn là 500°C hoặc thấp hơn, và tốt hơn nữa là 450°C hoặc thấp hơn. Mặt khác, giới hạn dưới của nhiệt độ nung nóng tốt hơn là 250°C , và tốt hơn nữa là 300°C . Thời gian xử lý tốt hơn là từ 1 giờ đến 5 giờ.

Ngoài ra, một sự lựa chọn của bước 4 bao gồm khử sản phẩm rắn thu được trong bước 3, và sau đó đưa sản phẩm được khử vào xử lý sulfua hóa. Các điều kiện khử ưu tiên của sản phẩm rắn trong trường hợp này giống như đã được đề cập ở trên. Bằng sự xử lý sulfua hóa được mô tả ở trên, tốt hơn là vì nó có thể kéo dài tuổi thọ của chất xúc tác.

Quá trình xử lý sulfua hóa của sản phẩm rắn sau khi xử lý khử có thể được thực hiện bằng cách, ví dụ, cho sản phẩm rắn tiếp xúc với hydro chứa hydro sulfua, và

cụ thể, sản phẩm rắn được xử lý nhiệt trong khí hydro chứa tốt hơn là từ 1 đến 5% thể tích hydro sulfua ở nhiệt độ tốt hơn là từ 300°C đến 400°C . Tốt hơn là thời gian xử lý quá trình xử lý sulfua hóa là từ 1 giờ đến 3 giờ. Ví dụ, lưu lượng của khí, tốt hơn là từ 1 đến 10 NL/giờ.

Các cơ chế giả định cho các bước từ 1 đến 4 như được sử dụng ở đây như sau.

Với sự phân hủy, biến đổi (đồng phân hóa, khử hydro hoặc tương tự) của các thành phần nguyên liệu thô, các chất cacbon được tích tụ trong các vị trí axit zeolit, do đó làm giảm độ hoạt động của chúng. Nguyên nhân là sự thiếu hụt hydro hoạt động, và nguyên nhân của sự thiếu hụt là do kim loại tạo ra hydro hoạt động gây ra sự kết tụ bằng cách nung nóng (nung kết), do đó diện tích bề

mặt trở nên nhỏ hơn, và khả năng tạo ra hydro hoạt động bị giảm. Do đó, để ngăn ngừa hoạt tính xúc tác giảm xuống, các biện pháp đối phó triệt để là loại bỏ các căn nguyên gốc rễ, cụ thể là để cho các hạt kim loại siêu mịn xuất hiện với một lượng lớn như được mô tả chi tiết dưới đây, và/hoặc không để kết tụ các hạt kim loại siêu mịn.

(1) Phương pháp cho phép các hạt kim loại siêu mịn xuất hiện với một số lượng lớn ở độ phân tán cao

Theo một phương pháp thẩm ion kim loại đã biết, rất khó để có một lượng hỗ trợ lớn nếu mục đích phân tán cao, do đó một lượng kim loại hỗ trợ từ 1% khối lượng hoặc khoảng đó hoặc nhỏ hơn là phù hợp (Tài liệu non-patent 3 nêu trên). Trong phương pháp theo sáng chế nêu trên, có thể tạo ra một lượng hỗ trợ lớn ở độ phân tán cao, thì lượng kim loại hỗ trợ có thể tốt hơn là từ 3% đến 30% khối lượng. Theo sáng chế, lượng kim loại hỗ trợ trong chất xúc tác hydrocracking tốt hơn nữa là từ 3% đến 25% khối lượng, và thậm chí tốt hơn nữa là từ 5% đến 20% khối lượng. Lượng hỗ trợ có thể được đặt thành một phạm vi mong muốn bằng cách, ví dụ, điều chỉnh thích hợp một lượng thành phần kim loại được áp dụng trong bước 2. Khi các thành phần kim loại ở dạng đa lượng, lượng kim loại hỗ trợ sẽ là tổng lượng của mỗi thành phần kim loại.

Ở đây, có thể hỗ trợ một ion kim loại phức hợp (ví dụ, ion phức hợp amin kim loại hoặc tương tự) theo phương pháp trao đổi ion, nhưng các bước phức tạp, do đó gây bất lợi về mặt kinh tế. Hơn nữa, không thể tạo ra các hạt kim loại siêu mịn có các lỗ rỗng với kích thước cụm như trên.

(2) Phương pháp ngăn ngừa sự kết tụ của các hạt kim loại siêu mịn

Bằng cách nung trong không khí trong bước 2, hợp chất lưu huỳnh trước đó bị phân hủy bởi quá trình oxy hóa, do đó lưu huỳnh bị phân tán dưới dạng lưu huỳnh dioxit. Kết quả là, các lỗ rỗng có kích thước cụm được tạo thành sau khi các hạt lưu huỳnh bị phân tán. Nếu molybden được thêm vào trước như một thành phần kim loại, các hạt molybden siêu mịn cũng xuất hiện. Nếu xử lý sulfua hóa được thực hiện trước khi sử dụng trong phản ứng hydrocracking, molybden có ái lực lớn với lưu huỳnh sẽ tạo thành molybden sulfua MoS_2 , do đó, molybden sulfua có thể xuất hiện tại các lỗ rỗng có kích thước cụm. MoS_2 này xuất hiện bên trong quần thể hạt nano kim loại, được cho là đóng vai trò như một cái nêm để ức chế sự kết tụ của chính các kim loại này. Hơn nữa, vì quần thể hạt nano kim loại hiện diện trong vùng bên trong của zeolit có kích thước của kích thước nano hoặc nhỏ hơn, các hạt kim loại sẽ không phát triển đến kích thước 1 nano hoặc lớn hơn ngay cả khi quá trình kết tụ được diễn ra, do đó không gây ra sự suy giảm các tính chất kim loại. Nói cách khác, khả năng tạo ra hydro hoạt động được giữ ở mức không đổi.

Tuy nhiên, do tiếp tục phản ứng hydrocracking trong một khoảng thời gian dài, khi các cacbon được tích tụ dần và hiệu suất phản ứng hydrocracking bị hạ thấp đến mức không thể chấp nhận được, việc loại bỏ cacbon là cần thiết. Khi thực hiện loại bỏ cacbon khỏi chất xúc tác, được khuyến nghị rằng việc loại bỏ bằng quá trình oxy hóa được thực hiện với không khí hoặc tương tự. Bằng cách thực hiện loại bỏ bằng quá trình oxy hóa, molybden trong các lỗ rỗng của kích

thuốc cụm trở thành MoO_3 với quá trình khử lưu huỳnh và oxy hóa, và coi rằng MoS_2 được tái sinh một lần nữa bằng cách xử lý với hydro sulfua/khí hydro. Do đó, chất xúc tác hydrocracking theo sáng chế có tính hữu dụng vượt trội cho phép các quy trình tái sinh chất xúc tác có khả năng loại bỏ các cacbon trong khi ngăn ngừa sự kết tụ của các hạt kim loại mịn.

Việc phân tích sự phân tán nguyên tố trong các hạt có thể được thực hiện bằng phân tích phát xạ ICP hoặc tương tự, và cũng có thể phân tích bằng cách áp dụng một phương pháp phân tích thích hợp hơn.

Chất xúc tác hydrocracking theo sáng chế là chất xúc tác có thể đáp ứng phản ứng biến đổi nhiên liệu (phân hủy, khử hydro, đồng phân hóa, phản ứng tạo vòng) của dầu chưng cất sinh khối mà không có gốc este và hydrocacbon trong dầu mỏ. Do đó, chất xúc tác theo sáng chế có thể được ứng dụng rộng rãi như một chất xúc tác biến đổi nhiên liệu của hydrocacbon không chỉ trong chất béo và dầu nguyên liệu thô, mà còn trong nguyên liệu thô sinh khối hoặc các loại dầu mỏ khác.

Giả thiết rằng chất xúc tác hydrocracking trong sáng chế có cấu trúc mà các hạt kim loại được hỗ trợ không chỉ xuất hiện trên bề mặt hỗ trợ mà còn ở bên trong của cấu trúc hỗ trợ, sử dụng chất xúc tác cracking như một chất hỗ trợ. Do đó, khi diện tích bề mặt riêng của chất xúc tác hydrocracking được so sánh với diện tích bề mặt riêng của chất xúc tác cracking trước khi các hạt kim loại được hỗ trợ, diện tích bề mặt riêng của chất xúc tác hydrocracking nhỏ hơn. Do đó, một phương án của chất xúc tác hydrocracking theo sáng chế là tỷ lệ diện tích bề

mặt riêng của chất xúc tác hydrocracking với diện tích bề mặt riêng của chất xúc tác cracking trước khi các hạt kim loại được hỗ trợ (cụ thể, $[\text{diện tích bề mặt riêng (m}^2/\text{g) của chất xúc tác hydrocracking}] / [\text{diện tích bề mặt riêng (m}^2/\text{g) của chất xúc tác cracking trước khi các hạt kim loại được hỗ trợ}]$) tốt hơn là từ 0,50 đến 0,95, và tốt hơn nữa là từ 0,55 đến 0,85. Có thể nói rằng khi tỷ lệ này trở nên càng nhỏ, thì lượng các hạt kim loại được hỗ trợ càng lớn. Diện tích bề mặt riêng của chất xúc tác hydrocracking và chất xúc tác cracking có thể thu được bằng cách sử dụng phương pháp BET được mô tả trong các ví dụ.

Diện tích bề mặt riêng BET của chất xúc tác hydrocracking theo sáng chế, ví dụ, tốt hơn là $150 \text{ m}^2/\text{g}$ hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là $250 \text{ m}^2/\text{g}$ hoặc lớn hơn, và thậm chí tốt hơn nữa là $400 \text{ m}^2/\text{g}$ hoặc lớn hơn, và tốt hơn là $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ hoặc nhỏ hơn, và thậm chí tốt hơn nữa là $800 \text{ m}^2/\text{g}$ hoặc nhỏ hơn.

Một trong những đặc điểm của sáng chế là ở khía cạnh sáng chế có thể được thực hiện với chi phí tương đối thấp. Trong khi có một số ý tưởng về việc áp dụng trực tiếp các kỹ thuật dựa trên nguyên liệu thô dầu mỏ cho các loại dầu nguyên liệu thô khác nhau thuộc các lĩnh vực theo sáng chế, thì có một số trở ngại đối với việc chấp nhận về mặt kinh tế việc sử dụng một kim loại quý đắt tiền như platin trong chất xúc tác hoặc việc sử dụng hydro áp suất cao hoặc tương tự, bởi vì thiết bị sản xuất nhiên liệu loại được sản xuất và tiêu thụ trong nước là rất quan trọng, đặc biệt khi nguyên liệu thô sinh khối là đối tượng. Trong các tình huống thực tế, nó được hiểu là giả định rằng quá trình

hydrocracking được thực hiện bằng cách sử dụng hydro áp suất cao, nhiệt độ cao, và kiến thức chung về kỹ thuật cho rằng quá trình hydrocracking đã được hoàn thành theo các giả định của ý tưởng kỹ thuật được đề cập ở trên. Do đó, người ta coi chất xúc tác theo sáng chế có ảnh hưởng lớn đến việc giảm áp suất của các quá trình và tính hợp lý.

3. Nhiên liệu lỏng hydrocacbon và thiết bị sản xuất nhiên liệu lỏng hydrocacbon

Nhiên liệu lỏng hydrocacbon theo sáng chế có đặc điểm là nhiên liệu lỏng hydrocacbon được sản xuất bằng phương pháp sản xuất nhiên liệu lỏng hydrocacbon theo sáng chế. Nhiên liệu lỏng hydrocacbon thu được là một hỗn hợp hydrocacbon tương đương với dầu gazoin hoặc dầu lửa, từ quan điểm của điểm sôi và số lượng nguyên tử cacbon, có giá trị cao như một loại nhiên liệu.

Thiết bị sản xuất nhiên liệu lỏng hydrocacbon theo sáng chế là thiết bị sản xuất nhiên liệu lỏng hydrocacbon bao gồm việc hydrocracking dầu nguyên liệu thô, thiết bị này bao gồm bộ phận cấp dầu nguyên liệu thô, bộ phận cấp khí hydro, và bộ phận điều chỉnh lưu lượng dầu nguyên liệu thô và lưu lượng khí hydro, và còn thêm một bộ phận phản ứng trong đó dầu nguyên liệu thô được cấp và khí hydro được cấp được phản ứng trong điều kiện có mặt của chất xúc tác hydrocracking. Hơn nữa, tốt hơn là thiết bị sản xuất nhiên liệu lỏng hydrocacbon theo sáng chế tùy chọn bao gồm thiết bị sản xuất khí hydro hoặc thiết bị tách sản phẩm phản ứng để chưng cất và tách sản phẩm kết thúc phản ứng, hoặc tương tự.

Thiết bị sản xuất nhiên liệu lỏng hydrocacbon theo sáng chế sẽ được mô tả

sau đây, đề cập cụ thể hơn đến Fig. 3.

Thiết bị theo sáng chế bao gồm ít nhất ba bộ phận: (1) bộ phận cấp dầu nguyên liệu thô và khí hydro, (2) bộ phận phản ứng, và (3) bộ phận thu gom sản phẩm phản ứng. Trong (1) bộ phận cấp dầu nguyên liệu thô là khí hydro, dầu nguyên liệu thô được cấp từ ống dẫn 1 đến phần trên của ống phản ứng 7 thông qua một bơm cấp chất lỏng 2, và hydro được cấp từ ống dẫn 3 đến phần trên của ống phản ứng 7 (tốt hơn là ở cuối dòng của vị trí mà tại đó dầu nguyên liệu thô được cấp) qua bộ phận điều chỉnh 4 đối với lưu lượng khí hydro. Trong (2) bộ phận phản ứng, ống phản ứng 7 trong đó nhiệt kế 5 được đặt ở trung tâm bên trong được nung nóng và được điều chỉnh nhiệt độ bằng lò điện 8 được trang bị nhiệt kế 6. Trong (3) bộ phận thu gom sản phẩm phản ứng, hỗn hợp khí- lỏng thoát ra từ phần dưới của ống phản ứng 7 được làm mát bằng thiết bị ngưng tụ 9, và sau đó được dẫn đến thiết bị phân tách khí- lỏng 10. Trong bình chứa sản phẩm ngưng tụ 11, nước được thu gom chủ yếu. Hydrocacbon được tạo ra và các sản phẩm chưa phản ứng được tích tụ trong bình chứa sản phẩm ngưng tụ 12 được trang bị chức năng làm mát. Khí hydro không phản ứng và hydrocacbon ở thể khí được xả ra khỏi bình chứa sản phẩm ngưng tụ 12 (hydrocacbon ở thể khí được tách khỏi khí hydro trong một thiết bị tách, và được sử dụng làm nhiên liệu hoặc tương tự). Hàm lượng của bình chứa sản phẩm ngưng tụ 12 được tách bằng thiết bị chưng cất khác thành đương lượng hydrocacbon và dầu gazoin hoặc dầu lửa từ các sản phẩm không phản ứng (các sản phẩm có điểm sôi cao).

Trong bộ phận phản ứng của thiết bị sản xuất nhiên liệu lỏng hydrocacbon

theo sáng chế, có mặt chất xúc tác hydrocracking được tạo ra theo phương pháp bao gồm các bước từ 1 đến 4 nêu trên. Trong điều kiện có mặt chất xúc tác, nhiên liệu lỏng hydrocacbon tương đương với dầu gazoin hoặc dầu lửa có thể dễ dàng được sản xuất ngay cả khi khí hydro được cấp ở áp suất thấp từ 0,1 đến 1,0 MPa.

Thiết bị sản xuất khí hydro bao gồm, ví dụ, thiết bị phản ứng biến đổi hơi bao gồm bộ phận cấp nguyên liệu thô tái chế sản phẩm ở thể khí có điểm sôi thấp được tách ra từ sản phẩm phản ứng trong thiết bị sản xuất nhiên liệu lỏng hydrocacbon theo sáng chế, hoặc bộ phận cấp khí được sản xuất (ví dụ, bộ phận bao gồm chất xúc tác ruteni-nhôm oxit).

Về thiết bị phân tách sản phẩm phản ứng để tách sản phẩm phản ứng, ví dụ, có thể sử dụng tháp chưng cất áp suất thường hoặc áp suất giảm. Nguyên liệu ở thể khí có điểm sôi thấp được tái chế cho thiết bị sản xuất khí hydro. Ngoài ra, trong trường hợp muốn có một lượng phân đương lượng dầu lửa lớn hơn, phân đương lượng dầu gazoin có thể được tái chế và cấp cho thiết bị hydrocracking, và chuyển đổi thành phân đương lượng dầu lửa.

Các chất có điểm sôi cao được xả ra khỏi thiết bị tách sản phẩm phản ứng, tức là, phần dưới của tháp chưng cất, được thu gom làm nhiên liệu cho quá trình đốt cháy, có thể được cung cấp cho thiết bị thu gom năng lượng hoặc đốt cháy để sử dụng làm nguồn nhiệt cần thiết cho toàn bộ thiết bị.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế sẽ được mô tả cụ thể hơn dưới đây dựa trên các ví dụ và các nội

dung tương tự, mà không nhằm mục đích giới hạn sáng chế ở các ví dụ đó và các nội dung tương tự.

Dưới đây, chi tiết về các nguyên liệu được sử dụng trong các ví dụ sau và tương tự như sau.

Zeolit (Zeolit loại Y, tên thương mại: 360HUDIA, được sản xuất bởi Tosoh Corporation, kích thước hạt: sản phẩm nghiền thành bột có kích thước từ 250 đến 600 μm)

Niken nitrat (niken(II) nitrat hexahydrat, được sản xuất bởi Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)

Ruteni nitrat (tên thương mại: trinitranitrosylruthenium(II) nitric acid solution, manufactured by Wako Pure Chemicals Industries, Ltd.)

Điều chế chất xúc tác

Ví dụ sản xuất 1

Nhằm mục đích lấp đầy một lượng kim loại lớn trong các lỗ rỗng của zeolit, đã chứa 9 phần khối lượng Ni và 3 phần khối lượng Ru (tổng cộng là 12 phần khối lượng), dựa trên 100 phần khối lượng của zeolit.

Bổ sung thioure

Xử lý thioure của zeolit được thực hiện theo các quy trình sau.

15 g zeolit được cung cấp. Riêng biệt, 7,0 g thioure được hòa tan trong 100 g nước cất. Tiếp theo, cả hai thành phần được cho vào một bình hình quả cà tím 300 mL.

Một thiết bị bay hơi được gắn với bình hình quả cà tím này, và các hàm

lượng bên trong được khuấy ở nhiệt độ môi trường trong 24 giờ (được cho qua xử lý áp suất giảm 10 lần hoặc khoảng đó trong quá trình trộn có khuấy). Sau khi kết thúc khuấy, các hàm lượng được phân tách lỏng- rắn, và sản phẩm rắn thu được này được rửa bằng 100 g nước cất. Hơn nữa, các quy trình phân tách lỏng- rắn và rửa bằng nước được lặp lại ba lần, để tạo ra một loại bột. Một hỗn hợp trong đó 100 g nước cất được thêm vào bột thu được có tên là a.

Xử lý kim loại của zeolit được thực hiện theo các quy trình sau.

Bổ sung ruteni

Lượng 2,7 g dung dịch nitrat của $\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Ru}$ (nồng độ: 52%) (0,45 g, tính theo Ru) được pha loãng với 25 g nước cất. Tiếp theo, toàn bộ lượng a nêu trên (sản phẩm rắn là 22,0 g) và dung dịch ruteni này được phối trộn, và khuấy hỗn hợp bằng thiết bị bay hơi ở nhiệt độ môi trường trong 4 giờ. Sau đó, việc phân tách lỏng- rắn và rửa bằng nước được lặp lại theo như cách đã mô tả ở trên, để tạo ra bột. Một hỗn hợp trong đó 100 g nước cất được thêm vào bột thu được có tên là b.

Bổ sung niken

Lượng 6,6 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,32 g, tính theo Ni) được hòa tan trong 25 g nước cất. Tiếp theo, toàn bộ lượng b nêu trên (sản phẩm rắn là 22,45 g) và dung dịch niken này được phối trộn, và khuấy hỗn hợp này bằng thiết bị bay hơi ở nhiệt độ môi trường trong 4 giờ. Sau đó, việc phân tách lỏng- rắn và rửa bằng nước được lặp lại theo như cách đã mô tả ở trên, để tạo ra một loại bột, bột này có tên là c.

Quá trình hoàn thiện chất xúc tác được thực hiện theo các quy trình sau.

Làm khô trong không khí

c được trải trên giấy lọc, và được làm khô trong không khí trong khoảng thời gian 24 giờ. Một loại bột thu được có tên là d.

Làm đầy ống phản ứng

d nêu trên được đổ đầy vào một ống phản ứng 20 cc (20 cm^3). Ống phản ứng sau khi được đổ đầy có tên là e.

Nung và thông khí hydro

e nêu trên được cho qua thông khí hydro trong 4 giờ. Trong quá trình thông khí, ống phản ứng được nung nóng đến 200°C . Ống phản ứng sau khi nung nóng có tên là f.

Nung và thông gió

f nêu trên được cho qua thông gió trong 4 giờ. Trong quá trình thông gió, ống phản ứng được nung nóng đến 400°C . Ống phản ứng sau khi nung nóng có tên là g.

Khử và thông khí hydro

g nêu trên được cho qua thông khí hydro trong 4 giờ. Trong quá trình thông khí, ống phản ứng được nung nóng đến 350°C . Ống phản ứng sau khi nung nóng có tên là h, và bột được lấy ra khỏi ống phản ứng h, tạo ra chất xúc tác A.

Ví dụ so sánh 1

Các quy trình tương tự như trong Ví dụ sản xuất 1 đã được thực hiện ngoại trừ không tiến hành xử lý thioure. Cụ thể, các quy trình sau được thực hiện theo

cùng cách thức như trong Ví dụ sản xuất 1, giả sử rằng bột nhão zeolit chứa nước có nồng độ 15% khối lượng tương ứng với a trong Ví dụ sản xuất 1, để điều chế chất xúc tác B.

Phân tích chất xúc tác

Một kim loại được lấp đầy ở mức độ nào trong các lỗ rỗng của zeolit trong chất xúc tác A và chất xúc tác B nêu trên được phân tích như sau.

Liên quan đến mỗi chất xúc tác A, chất xúc tác B, và zeolit được sử dụng trong quá trình sản xuất các chất xúc tác, diện tích bề mặt riêng BET và sự phân bố của các lỗ rỗng được đo bằng cách sử dụng ASAP2020 được sản xuất bởi Micrometrics. Mỗi diện tích bề mặt riêng được thể hiện trong Bảng 1, và biểu đồ thể hiện sự phân bố của các lỗ rỗng được thể hiện trên Fig. 1 và Fig. 2. Ở đây, trong Fig. 1 và Fig. 2, sự phân bố các lỗ rỗng của zeolit được thể hiện bằng đường nét liền, và sự phân bố của chất xúc tác A (Ví dụ sản xuất 1) và chất xúc tác B (Ví dụ so sánh 1) được thể hiện bằng đường nét liền [sic].

Bảng 1

	Diện tích bề mặt riêng (m^2/g)
Chất xúc tác A	484
Chất xúc tác B	621
Zeolit	628

Có thể thấy rằng diện tích bề mặt riêng của chất xúc tác A là $484 \text{ m}^2/\text{g}$, nhỏ

hơn so với 628 m²/g của zeolit. Cụ thể, [diện tích bề mặt riêng (m²/g) của chất xúc tác hydrocracking] / [diện tích bề mặt riêng (m²/g) của chất xúc tác cracking trước khi hỗ trợ các hạt kim loại] = 0,77. Hơn nữa, nó đã được xác nhận từ Fig. 1 mà các lỗ rỗng đã được giảm trong chất xúc tác A.

Từ việc giảm diện tích bề mặt riêng của các lỗ rỗng nêu trên, đến mức thể tích mà một kim loại lấp đầy các lỗ rỗng được tính gần đúng về mặt hình học như được mô tả dưới đây.

Giả sử rằng bán kính lỗ rỗng của một khoảng trống là R, và giảm bán kính lỗ rỗng r bằng cách phủ đều các thành của các lỗ rỗng bằng một kim loại hỗ trợ. Nếu L là chiều dài của lỗ rỗng, tỷ lệ của diện tích bề mặt riêng, tức là, $2\pi rL/2\pi RL = 484/628 =$ khoảng 0,77, sao cho $r = 0,77 R$.

Tỷ lệ giữa các thể tích lỗ rỗng, tức là, $\pi r^2 L / \pi R^2 L = (r/R)^2 = 0,77^2 =$ khoảng 0,59.

Nói cách khác, khi tính toán, 40% thể tích của thể tích lỗ rỗng của chất xúc tác A bị chiếm giữ bởi kim loại.

Nếu 40% thể tích lỗ rỗng bị chiếm giữ bởi kim loại, lượng hỗ trợ theo % kim loại được tính từ thể tích lỗ rỗng và trọng lượng riêng biểu kiến của kim loại như được thể hiện trong Bảng 2.

Bảng 2

Thể tích lỗ rỗng (cm ³ /g)	Trọng lượng riêng của kim loại		
	1	2	3

0,6	24%	48%	96%
0,4	16%	32%	64%
0,2	8%	16%	24%

Đối với tổng lượng kim loại hỗ trợ, tỷ lệ bên ngoài là 12% khối lượng.

Theo Bảng 2 nêu trên, không thấy sự mâu thuẫn trong các điều kiện của thể tích lỗ rỗng từ 0,2 đến 0,4 cm³/g và trọng lượng riêng của kim loại từ 1 đến 2 (Điều này là do khi kim loại xốp, trọng lượng riêng cũng có thể từ 1 đến 2.).

Như vậy, theo các phân tích được mô tả ở trên, khoảng 40% thể tích lỗ rỗng của chất xúc tác A bị chiếm giữ bởi một kim loại. Nói cách khác, việc lấp đầy một kim loại vào trong các lỗ rỗng đã được hoàn thành ở mức được dự kiến ban đầu.

Tiếp theo, sự phân bố lỗ rỗng được thể hiện trong Fig. 1 và Fig. 2 đã được nghiên cứu.

Có thể thấy rõ từ Fig. 1 rằng trong chất xúc tác A, các lỗ rỗng giảm xuống so với trường hợp của riêng zeolit. Phần giảm đi tương ứng với một tích phân của sự chênh lệch các đường cong phân bố, được cho là một lượng đáng kể. Nói cách khác, có thể thấy rõ từ Fig. 1 rằng trong chất xúc tác A, kim loại đã thành công trong việc thâm nhập (hỗ trợ) vào bên trong các lỗ rỗng như đã định.

Mặt khác, khi nghiên cứu chất xúc tác B, từ Bảng 1, diện tích bề mặt riêng của chất xúc tác B thu được trong Ví dụ so sánh 1 là 621 m²/g, hầu như không

cho thấy sự khác biệt bất kỳ khi so với $628 \text{ m}^2/\text{g}$ của zeolit. Hơn nữa, từ Fig. 2 sự phân bố lỗ rỗng của zeolit và của chất xúc tác B (Ví dụ so sánh 1) gần như nhau, từ đó chứng tỏ rằng kim loại hầu như không bị thâm nhập (hỗ trợ) trong các lỗ rỗng của chất xúc tác B. Do đó, được đề xuất rằng các lỗ rỗng của chất xúc tác B hầu như không bị thâm nhập (hỗ trợ) kim loại.

Từ các phân tích, có thể hiểu được kim loại Ni khi được thêm vào một lượng lớn. Mặt khác, trong phương pháp của Ví dụ so sánh 1, đã làm rõ rằng rất khó hỗ trợ kim loại vào các lỗ rỗng của zeolit. Có thể giả định rằng trong chất xúc tác B, ngay cả khi kim loại có thể được thâm nhập (hỗ trợ), nó bị hạn chế ở rất gần miệng của các lỗ rỗng vì các lỗ rỗng của zeolit quá nhỏ.

Hơn nữa, liên quan đến mỗi chất xúc tác A, chất xúc tác B, và zeolit được sử dụng khi sản xuất các chất xúc tác, việc phân tích nguyên tố của các bề mặt của các hạt đó đã được tiến hành. Vì giả định rằng trong chất xúc tác A, Ni và Ru đã được thâm nhập đủ vào các lỗ rỗng như đã đề cập ở trên, việc phân tích này có nghiên cứu những ảnh hưởng phản ánh trong các giá trị của phép phân tích nguyên tố bề mặt hay không.

Trong cả Ví dụ sản xuất 1 và Ví dụ so sánh 1, ở giai đoạn cuối cùng, quá trình phân tách lỏng- rắn được thực hiện, do đó được coi rằng kim loại bị hấp thụ tự nhiên trên bề mặt bị rửa trôi.

Ở đây, nếu Ru được thêm với một lượng nhỏ được nhận thấy, thì trong chất xúc tác A thu được trong Ví dụ sản xuất 1, các kết quả phân tích nguyên tố đã khẳng định Ru có mặt với lượng là 0,37%. Mặt khác, trong chất xúc tác B thu

được trong Ví dụ so sánh 1, có thể thấy rằng từ các kết quả phân tích nguyên tố Ru chỉ có mặt với lượng 0,09%, điều này cho thấy lượng bị hấp thụ hóa học mà Ru bị thâm nhập (được hỗ trợ) diễn ra trong các lỗ rỗng bên trong rất gần bề mặt của zeolit. Ngoài ra, được quan sát thấy rằng lượng bị hấp thụ hóa học gấp 4 lần so với 0,09%, giá trị của phép phân tích nguyên tố bề mặt của lượng bị hấp thụ tự nhiên của Ví dụ so sánh 1.

Như vậy, có thể thấy rằng vì Ru được phát hiện nhiều hơn trong Ví dụ sản xuất 1 so với Ví dụ so sánh 1, kim loại được hỗ trợ trong các lỗ rỗng bên trong của zeolit.

Các kết quả phản ứng

Ví dụ 1

Sử dụng thiết bị phản ứng kiểu tuần hoàn cung cấp cố định ở áp suất thường với cơ cấu như được thể hiện trong Fig. 3 như một thiết bị sản xuất nhiên liệu lỏng hydrocacbon, bên trong ống phản ứng 7 chứa đầy chất xúc tác (20 cc (20 cm^3)), và phản ứng hydrocracking của chất béo và dầu được thực hiện theo phản ứng một bước. Một ống phản ứng 7 có đường kính trong là 10,22 mm và chiều dài trong đó chất xúc tác được lấp đầy là 244 mm được sử dụng làm bình phản ứng, và một cặp nhiệt điện được đặt ở trung tâm của lớp chất xúc tác để đo nhiệt độ của lớp chất xúc tác.

Bình phản ứng được kiểm soát nhiệt độ bằng lò điện 8, sản phẩm phản ứng được làm mát bằng máy làm lạnh nước ở nhiệt độ môi trường, và sau đó thành phần ngưng tụ được tách ra. Các thành phần lỏng được thu gom trong một bình

chứa sản phẩm ngưng tụ (hydrocacbon) 12 được phân tích sắc ký khí. Lưu lượng hydro được kiểm soát bằng van điều chỉnh lưu lượng. Chất béo và dầu, là các dầu nguyên liệu thô, được cấp bằng một máy bơm chất lỏng định lượng.

Các điều kiện phản ứng như sau.

Các nguyên liệu thô: dầu hạt cải ăn được có sẵn trên thị trường (SHOWA Canola Oil)

Chất xúc tác: zeolit 330, 3% khối lượng Ni, 1% khối lượng Ru, và 1% khối lượng Cu (các kích thước hạt: 250 đến 600 μm)

Đối với chất xúc tác, như được chỉ ra trong Ví dụ sản xuất 1, có thể khẳng định rằng chất xúc tác kim loại có thể được lấp đầy bên trong các lỗ rỗng của zeolit với tỷ lệ bên ngoài lên đến 12% khối lượng. Do đó, cân nhắc sự cân bằng giữa khả năng cracking của mạch cacbon và khả năng hydro hóa của zeolit, các quy trình tương tự như trong Ví dụ sản xuất 1 được thực hiện bằng cách thiết kế một chất xúc tác sao cho chất xúc tác kim loại có thể được lấp đầy một cách đầy đủ trong các lỗ rỗng với tỷ lệ bên ngoài là 3% khối lượng Ni, 1% khối lượng Ru, và 1% khối lượng đồng nhằm tối ưu hóa hơn nữa.

Nhiệt độ phản ứng: 450°C

Áp suất cấp hydro (khí): áp suất thường (0,102 MPa)

LHSV = 1,85 (tốc độ nạp liệu của lít (L) dầu nguyên liệu thô/giờ/lít (L) chất xúc tác)

Lưu lượng dầu nguyên liệu thô: 37 ml/giờ

Lưu lượng hydro: 7200 ml ở điều kiện thường/giờ

(Nói cách khác, lưu lượng của khí hydro là 194,6 NL, mỗi 1 L dầu nguyên liệu thô.)

Hiệu suất của hydrocacbon của thành phần ngưng tụ của sản phẩm phản ứng (chưng cất và tách sản phẩm phản ứng) là 77% khối lượng, được tính là hydrocacbon (sản phẩm tương đương với dầu lửa hoặc dầu gazoin). 23% khối lượng còn lại là các gốc có điểm sôi cao và sự lắng đọng suy giảm. Ở đây, trong sản phẩm kết tụ sau phản ứng, vài phần trăm thể tích của nước được quan sát thấy, do đó sản phẩm kết tụ được tách thành các lớp (Mặt phân cách không rõ ràng nên không thể thực hiện phép đo định lượng. Chỉ có nước được tách ra rõ.). Nước này được tạo ra bằng cách hydro hóa oxy tại một vị trí este của chất béo và dầu bằng cách cracking, để chuyển hóa thành nước. Như đã mô tả ở trên, theo phương pháp của sáng chế, quá trình hydrocracking của chất béo và dầu được hoàn thành bằng hydro ở áp suất thường.

Tiếp theo, thành phần ngưng tụ của sản phẩm phản ứng được phân tích sắc ký khí. Các kết quả được hiển thị trong Fig. 4. Từ các kết quả có thể thấy thành phần ngưng tụ thu được là hydrocacbon tương ứng với hỗn hợp của dầu mỏ và dầu gazoin. Nói cách khác, có thể khẳng định rằng quá trình cracking của các mạch cacbon được tiến triển.

Trong chất xúc tác này, việc tạo ra cacbon đi kèm với cracking đã bị triệt tiêu ngay cả trong điều kiện hydro ở áp suất thường mà không làm mất tác dụng của chất xúc tác, do đó có thể tiến hành các hoạt động ổn định liên tục (Nói cách khác, trong thử nghiệm phản ứng, các hoạt động liên tục 8 giờ có thể được hoàn

thành. Trong quá trình phản ứng, áp suất cấp hydro không đổi, do đó không có sự thay đổi về độ bền thông gió của lớp chất xúc tác do sự tạo ra cacbon. Sau khi kết thúc phản ứng, chất xúc tác được lấy ra và tiến hành quan sát. Kết quả là, hoàn toàn không quan sát thấy sự nóng chảy hạt do cacbon, và chất xúc tác vẫn giữ nguyên hình dạng hạt ban đầu.).

Có thể sử dụng trực tiếp thành phần ngưng tụ làm nhiên liệu. Hơn nữa, các điều kiện phản ứng (nhiệt độ, LHSV, tỷ lệ cấp hydro, áp suất 1 MPa hoặc nhỏ hơn, và các điều kiện tương tự) và việc chuẩn bị chất xúc tác (bổ sung molybden và xử lý sulfua hóa) được tối ưu hóa, để ngoài số nguyên tử cacbon, các đặc tính có thể được tạo ra gần với các đặc tính của dầu gazoin và dầu mỏ, nhờ đó có thể kéo dài được tuổi thọ của chất xúc tác về mặt công nghiệp. Nếu chung cất, sẽ thu được sản phẩm tương đương với dầu mỏ và sản phẩm tương đương với dầu gazoin một cách riêng biệt.

Khả năng ứng dụng trong công nghiệp

Nhiên liệu lỏng hydrocacbon thu được bằng phương pháp theo sáng chế có thể được sử dụng một cách phù hợp làm nhiên liệu tương đương với dầu gazoin hoặc nhiên liệu tương đương với dầu lửa.

Giải thích các số chỉ dẫn

- 1 Ống dẫn
- 2 Bơm cấp chất lỏng
- 3 Ống dẫn
- 4 Bộ phận điều chỉnh lưu lượng khí hydro

- 5 Nhiệt kế
- 6 Nhiệt kế
- 7 Ống phản ứng
- 8 Lò điện
- 9 Thiết bị ngưng tụ
- 10 Thiết bị phân tách khí- lỏng
- 11 Bình chứa sản phẩm ngưng tụ (nước)
- 12 Bình chứa sản phẩm ngưng tụ (hydrocacbon)

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất nhiên liệu lỏng hydrocacbon, trong đó phương pháp này bao gồm hydrocracking dầu nguyên liệu thô trong điều kiện có mặt chất xúc tác hydrocracking,

ở áp suất cấp hydro từ 0,1 đến 0,8 MPa,

tốc độ không gian thể tích của thể tích chất lỏng dầu nguyên liệu thô từ 0,05/giờ đến 10,0/giờ, và

tỷ lệ giữa lưu lượng hydro với lưu lượng dầu nguyên liệu thô từ 50 đến 3000 NL hydro mỗi 1 L dầu nguyên liệu thô,

trong đó dầu nguyên liệu thô là một hoặc nhiều loại được chọn từ dầu hạt cải, dầu hạt bông, dầu cọ, dầu dừa, dầu hướng dương, dầu đậu nành, dầu gạo, dầu cọ dầu, dầu Jatropha, dầu ôliu, chất béo và dầu từ tảo, dầu động vật, và dầu ăn thải, và trong đó chất xúc tác hydrocracking được sản xuất bằng phương pháp bao gồm các bước:

khuấy một hoặc nhiều hợp chất lưu huỳnh được chọn từ nhóm bao gồm thioure, N,N'-diethylthioure, và thioaxetamit, và chất xúc tác cracking trong môi trường chứa nước để cho phép phân tách lỏng- rắn (bước 1);

khuấy sản phẩm rắn thu được trong bước 1 và ít nhất một thành phần kim loại trong môi trường chứa nước để cho phép phân tách lỏng- rắn (bước 2);

nung sản phẩm rắn thu được trong bước 2 (bước 3); và

khử sản phẩm rắn thu được trong bước 3, hoặc khử sản phẩm rắn thu được trong bước 3, và sau đó đưa sản phẩm được khử vào xử lý sulfua hóa (bước 4).

2. Phương pháp sản xuất nhiên liệu lỏng hydrocacbon theo điểm 1, trong đó chất xúc tác cracking là một hoặc nhiều axit rắn được chọn từ nhóm bao gồm silic dioxit, silic dioxit-nhôm oxit, zeolit, silic dioxit-ziricon oxit, nhôm oxit- ziricon oxit, và titan dioxit.

3. Phương pháp sản xuất nhiên liệu lỏng hydrocacbon theo điểm 1 hoặc 2, trong đó kim loại là một hoặc nhiều loại được chọn từ nhóm bao gồm platin, ruteni, paladi, iridi, niken, sắt, coban, molypden, reni, đồng, và magie.

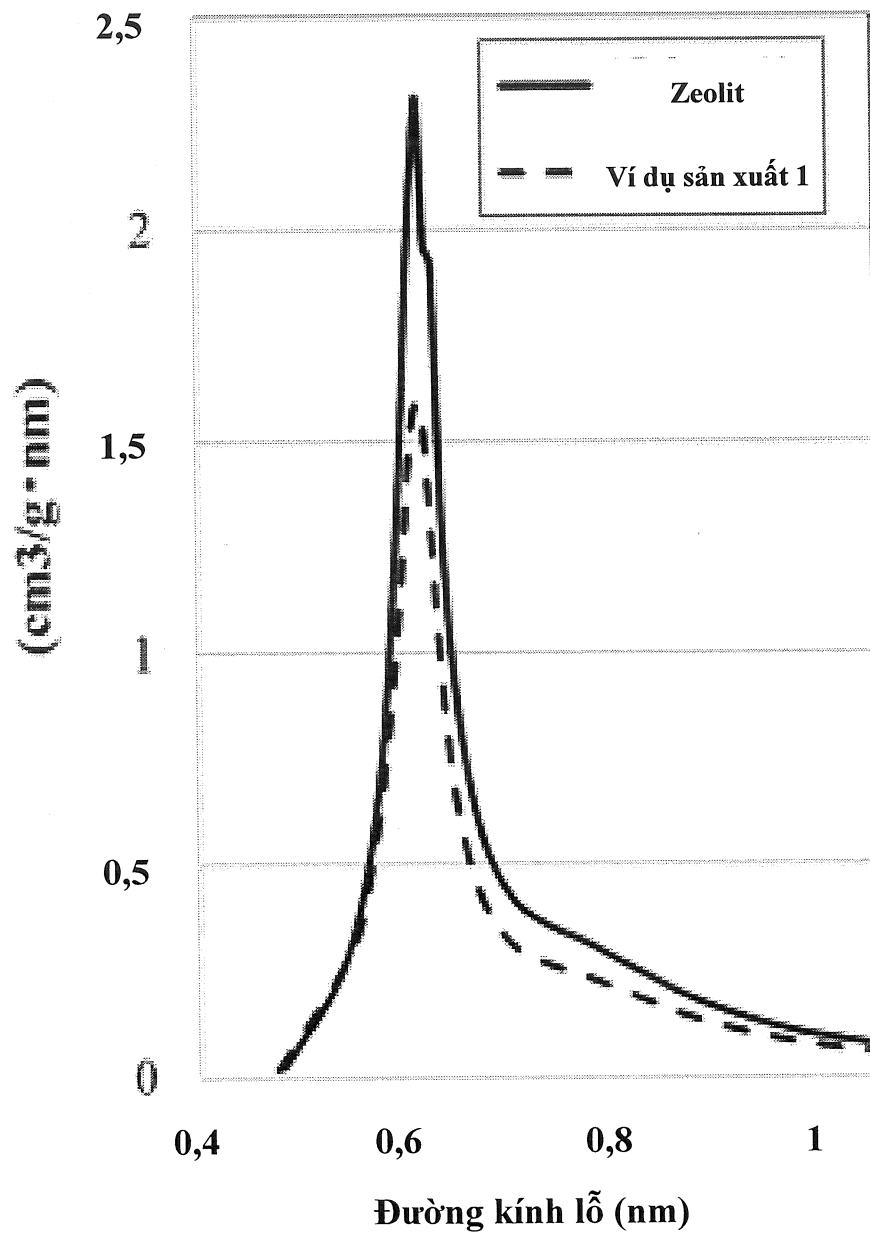


FIG. 1

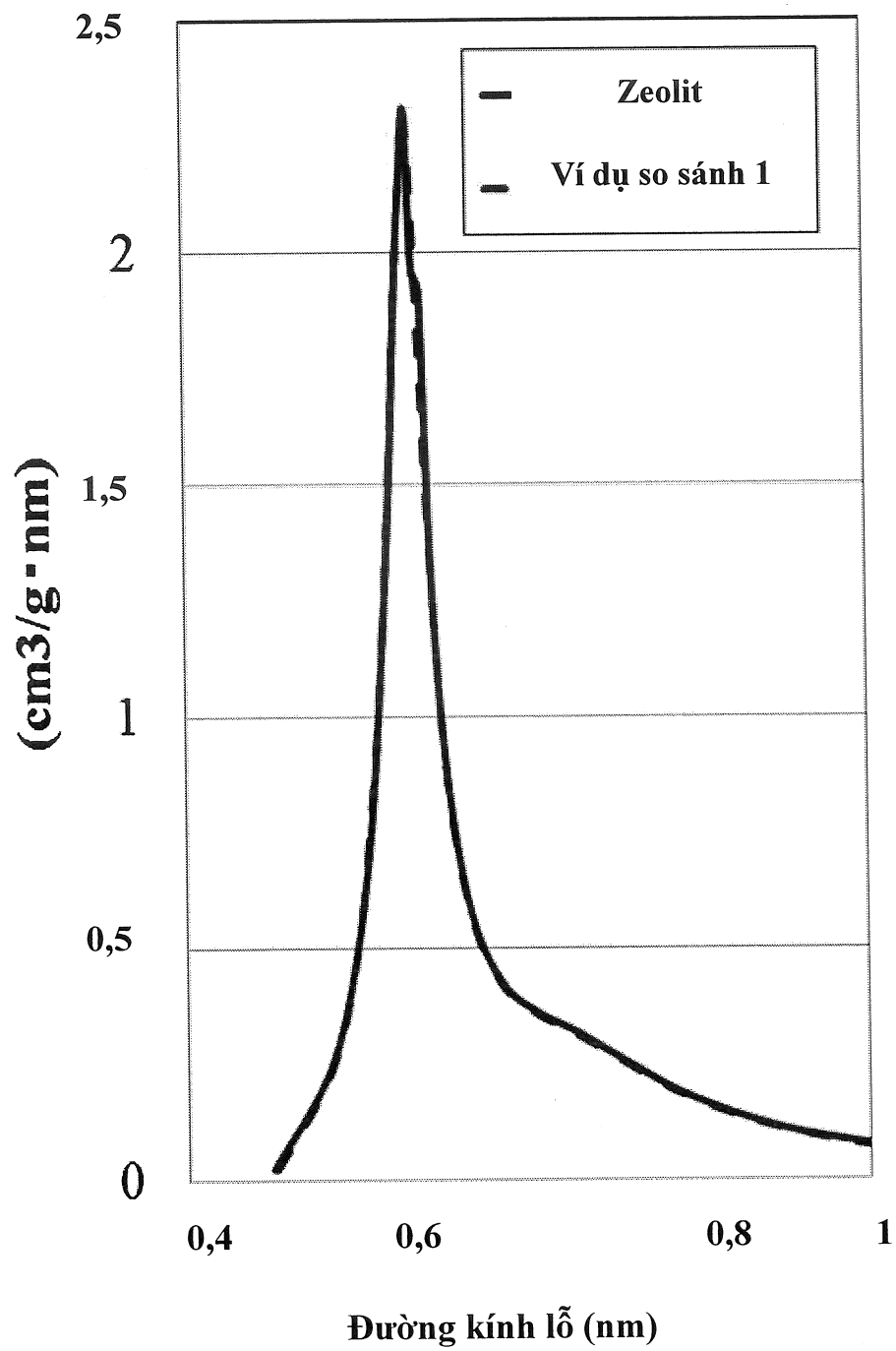


FIG. 2

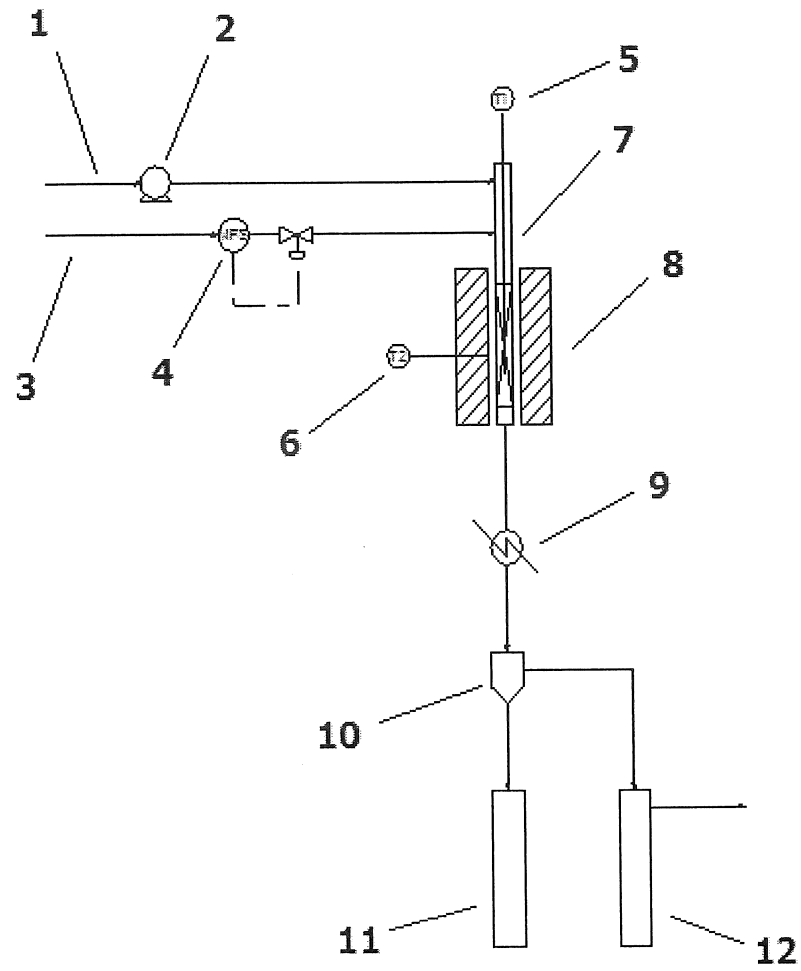


FIG. 3

So sánh các đồ thị GC

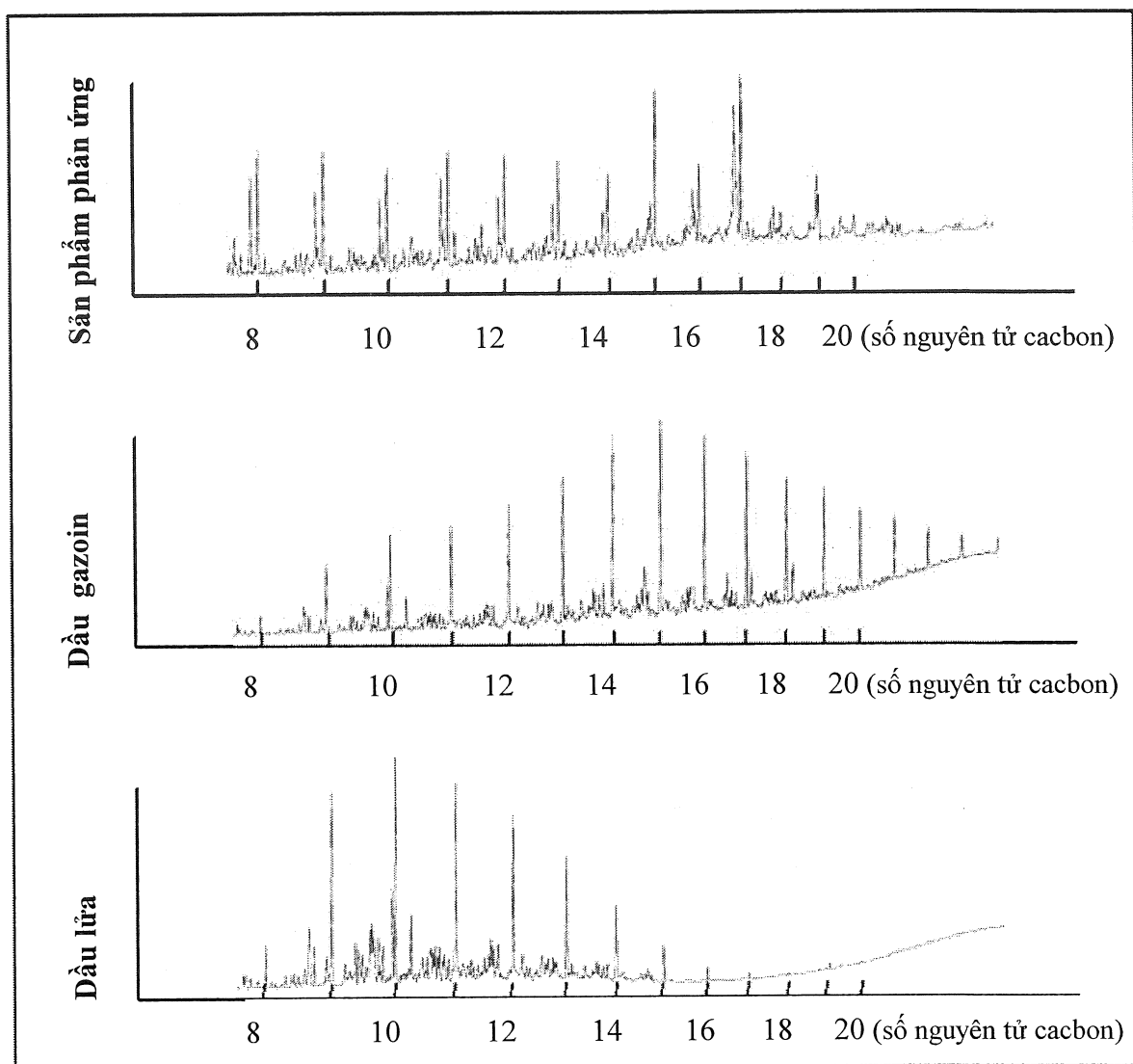


FIG. 4