



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

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

(11)



1-0049775

(51)^{2020.01} C10G 65/12; B01J 29/16; C10G 45/60; (13) B
C10G 47/16; B01J 23/755; C10G 3/00

(21) 1-2019-05539

(22) 30/05/2019

(86) PCT/JP2019/021619 30/05/2019

(87) WO 2020/090141 07/05/2020

(30) 2018-203413 30/10/2018 JP

(45) 25/08/2025 449

(43) 26/10/2020 391A

(73) REVO INTERNATIONAL INC. (JP)

173 Shimotobahiroosacho, Fushimi-ku, Kyoto-shi, Kyoto 6128473, JP

(72) TSUTO, Keiichi (JP); AZUMA, Yuichiro (JP); MATSUNAGA, Kotetsu (JP).

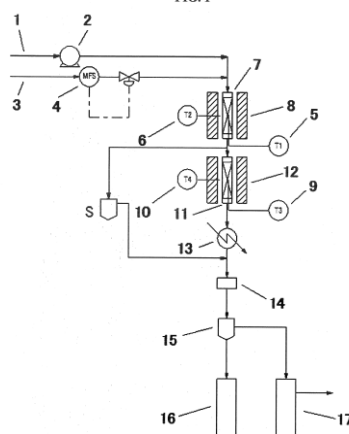
(74) Công ty Cổ phần Hỗ trợ phát triển công nghệ Detech (DETECH)

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT NHIÊN LIỆU HYDROCACBON LỎNG

(21) 1-2019-05539

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất nhiên liệu hydrocacbon lỏng, trong đó phương pháp này bao gồm bước phản ứng thứ nhất và bước phản ứng thứ hai được đưa ra dưới đây: (1) bước phản ứng thứ nhất: hydrocracking dầu nguyên liệu thô với sự có mặt của chất xúc tác phản ứng hydrocracking ở áp suất cấp hydro từ 0,2 đến 0,95 MPa, tốc độ không gian thể tích theo giờ của thể tích chất lỏng của dầu nguyên liệu thô từ 0,05/giờ đến 0,5/giờ, và tỷ lệ giữa lưu lượng hydro với lưu lượng dầu nguyên liệu thô từ 100 đến 1000 NL hydro trên 1 L dầu nguyên liệu thô; và (2) bước phản ứng thứ hai: hydro hóa dung dịch được cracking với sự có mặt của chất xúc tác phản ứng hydro hóa ở áp suất cấp hydro từ 0,2 đến 0,95 MPa, tốc độ không gian thể tích theo giờ của thể tích chất lỏng của dung dịch được cracking từ 0,2/giờ đến 5/giờ, và tỷ lệ giữa lưu lượng hydro với lưu lượng dung dịch được cracking từ 100 đến 1000 NL hydro trên 1 L dung dịch được cracking. Theo sáng chế, nhiên liệu hydrocacbon lỏng mong muốn có thể được sản xuất bằng cách thực hiện sự kết hợp phản ứng hydrocracking và phản ứng hydro hóa dầu nguyên liệu thô như chất béo và dầu trong chế phẩm cụ thể bằng cách cấp hydro áp suất thấp gần như áp suất thường.

FIG. 1



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến nhiên liệu hydrocacbon lỏng, là nhiên liệu lỏng vượt trội vì có tính dễ chảy ở nhiệt độ thấp, độ bền oxy hóa hoặc tương tự, có thể thu được bằng cách hydrocracking hoặc hydro hóa 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 hydrocacbon lỏng, và thiết bị sản xuất nhiên liệu hydrocacbon lỏng này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Được nhận xét rằng để 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 phương pháp trung hòa cacbon.

Hiện nay, là nhiên liệu sử dụng sinh khối làm nguyên liệu thô, metyl este của axit béo được sử dụng thực tế làm nhiên liệu diesel. Tuy nhiên, metyl este của axit béo tạo ra khoảng 10% glyxerol, một nguyên liệu thô của chất béo và dầu như một sản phẩm phụ, và việc loại bỏ hoàn toàn glyxerol này là rất khó, do đó chất lượng của nhiên liệu này cũng 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 có nhược điểm về chất lượng.

Là nhiên liệu hydrocacbon lỏng 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 với sự có mặt của 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 (Công bố patent 1 và Công bố non-patent 1). Theo các tài liệu này, 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 Công bố 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 đặc biệt là Công bố non-patent 1, trong đó các thử nghiệm được tiến hành mà chất xúc tác là niken hoặc molypden được hỗ trợ cho silic dioxit-nhôm oxit, chất béo hoặc dầu nguyên liệu thô là dầu Jatropha, và thiết bị phản ứng tăng cố định điều áp (1 đến 8 MPa) được sử dụng, và kết quả từ 2 đến 8 MPa là thuận lợi, nhưng hiệu suất phản ứng giảm rõ rệt ở áp suất từ áp suất thường đến gần 1 Mpa. Ngoài ra, chỉ thu được các sản phẩm được sản xuất giới hạn chủ yếu từ C15 đến 17 của thành phần cacbon của dầu Jatropha nguyên liệu thô.

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 hoặc phương pháp tương tự bao gồm 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 vị trí este của chất béo hoặc dầu. Trong phản ứng hydrodeoxygen hóa, hydrocacbon trên cơ sở parafin, nước, propan, hoặc tương tự được tạo ra từ vị trí este và hydro với sự có mặt của chất xúc tác bằng phản ứng khử nước hydro hóa, phản ứng khử cacbonyl, và phản ứng khử carboxyl, ở nhiệt độ cao và áp suất cao.

Ví dụ, được đề cập đến việc sử dụng chất xúc tác khử lưu huỳnh và hydro hóa làm chất xúc tác và dầu cặn tinh khiết làm chất béo hoặc dầu, dầu cặn bị cracking ở áp suất phản ứng 6 MPa và nhiệt độ phản ứng 260°C hoặc cao hơn, để tạo ra 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 hydrocacbon mạch thẳng có từ 15 nguyên tử cacbon đến 18 nguyên tử cacbon, có các tính chất vật lý gần giống dầu gazoin (Công bố 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 đặc tính khác để làm nhiên liệu.

Mặt khác, kỹ thuật hydrocracking tạo ra hydrocacbon trong dầu mỏ gần như ở mức hoàn hảo và được nhiều người biết đến để áp dụng. Theo sách giáo khoa (Công bố non-patent 3), chất xúc tác trong đó kim loại quý như platin được

bổ sung vào chất xúc tác axit rắn trên cơ sở zeolit được sử dụng làm chất xúc tác cracking, và naphta, dầu hỏa, dầu gazoin, hoặc tương tự được tạo ra trong phản ứng ở các điều kiện nhiệt độ cao, áp suất cao. Trong quá trình phản ứng, bên cạnh quá trình cracking của chuỗi cacbon, 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 bổ sung platin vào chất xúc tác, sự tạo thành cacbon trên chất xúc tác gây ra bởi sự thiếu hụt hydro trong các phản ứng khác nhau được đề cập ở trên bị ngăn chặn bởi hydro áp suất cao, điều này làm cho tuổi thọ của chất xúc tác thực tế bền.

Tình hình phát triển hiện nay đối với nhiên liệu hydrocacbon lỏng có nguồn gốc từ nguyên liệu thô sinh khối là nhiên liệu tương đương chủ yếu với dầu gazoin, và sự phát triển của nhiên liệu phản lực tương đương với dầu hỏa với sự khác nhau về nhu cầu chỉ mới bắt đầu (Công bố non-patent 5). Các kỹ thuật nhằm mục đích sử dụng thực tế là:

1. để sản xuất khí sinh khối tổng hợp theo khí hóa ở nhiệt độ cao, và sản xuất thông qua tổng hợp Fischer-Tropsch;
2. thực hiện nhiệt phân ở nhiệt độ cao để sản xuất dầu mỏ thô, và thực hiện quá trình hydro hóa;
3. để thu được rượu từ sinh khối theo quá trình lên men, và sau đó đưa rượu vào quá trình hydro hóa; và

4. để hydrocrack hoặc tương tự chất béo hoặc dầu.

Như đã đề cập ở trên, xử lý bằng nhiệt độ cao, áp suất cao là kỹ thuật cần thiết.

Kỹ thuật bất kỳ trong số các kỹ thuật ở trên là kỹ thuật sản xuất trong đó hydro áp suất cao là cần thiết, điều này bất lợi về mặt kinh tế.

Các nghiên cứu không chứa hydro ở áp suất môi trường xung quanh cũng được tiến hành.

Theo Công bố patent 2, sản phẩm tương đương với dầu gazoin thu được từ dầu cọ, dầu Jatropha, dầu làm mát phế thải hoặc tương tự ở nhiệt độ từ 400°C đến 430°C sử dụng chất xúc tác MgO hỗ trợ cho cacbon. Tuy nhiên, sự phân bố chuỗi cacbon bị giới hạn trong chuỗi cacbon của nguyên liệu thô cùng loại, do đó rất khó để thu được nhiên liệu hydrocacbon lỏng một cách linh hoạt theo các ứng dụng được yêu cầu, nói cách khác, không thể thu được nhiên liệu hydrocacbon lỏng tương đương với xăng hoặc dầu hỏa làm mặt hàng được sản xuất chính. Độ bền oxy hóa hoặc tương tự không được đề cập trong đó, và một số nghi vấn nhất định vẫn còn về độ bão hòa của các liên kết không bão hòa vì không sử dụng hydro.

Theo Công bố patent 3, được thực hiện trong điều kiện áp suất hydro của áp suất môi trường xung quanh. Ví dụ trong điều kiện áp suất môi trường xung quanh được đề cập đến sử dụng chất xúc tác được điều chế bằng phương pháp điều chế chất xúc tác cụ thể. Nội dung được đề cập đến như sau: [Tối ưu hóa các

điều kiện phản ứng (nhiệt độ, LHSV (tốc độ không gian thể tích theo giờ), tốc độ nạp liệu hydro, áp suất 1 MPa hoặc nhỏ hơn, hoặc tương tự) và tối ưu hóa việc điều chế chất xúc tác (bổ sung molypden/xử lý sulfua hóa), ngoài số nguyên tử cacbon, có thể gần đúng hơn với các tính chất của dầu gazoin hoặc dầu hỏa, nhờ đó có thể kéo dài được tuổi thọ của chất xúc tác khi sử dụng trong công nghiệp. Nếu được đưa vào chung cát phân đoạn, có thể thu được sản phẩm tương đương dầu hỏa và sản phẩm tương đương dầu gazoin một cách riêng biệt. Tuy nhiên, các đặc tính được sở hữu làm nhiên liệu, cụ thể là tính dễ chảy ở nhiệt độ thấp, độ bền oxy hóa, và những tính chất tương tự hoàn toàn không được đề cập đến.

Do đó, đối với nhiên liệu sinh học có thể áp dụng cho động cơ đốt trong, bao gồm động cơ phản lực, kỹ thuật trong đó nhiên liệu có nguồn gốc từ sinh khối có sự phân bố cacbon trong phạm vi như được trình bày trong Công bố non-patent v.v.. (Fig. 2), xăng, dầu hỏa (nhiên liệu phản lực), và dầu gazoin (nhiên liệu diesel) được sản xuất phù hợp với các ứng dụng, để các biện pháp đáp ứng các đặc tính được sở hữu làm nhiên liệu được thực hiện, và mong muốn các kỹ thuật sản xuất nhiên liệu một cách có lợi về mặt kinh tế trong điều kiện hydro áp suất thấp.

Các tài liệu tham khảo ưu tiên

Các công bố patent

Công bố patent 1: JP-A-2011-148909

Công bố patent 2: JP-B-5721152

Công bố patent 3: WO 2017/208497

Các công bố non-patent

Công bố 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-Hydroated Diesel (BHD) from Vegetable Oils*),” (Independent Administrative Agency) the National Institute of Advanced Industrial and Technology (AIST), LIU, MURATA, INABA, TAKAHARA

Công bố 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

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

Công bố non-patent 4: “Seiyu-sho, Yusou-sho niokeru Dojou-osen Jokyou Haaku Gijutsu no Kaihatsu (*Development of Technologies in Grasping Soil Contamination Situations in Oil Refinery or Oil Tank*)” (*Osen-joukyou Monitaringu Gijutsu-Guruupu (Contamination Situations Monitoring Technical Group)*) K. OKAMURA, M. TAZAKI

Công bố non-patent 5: Koukuu Gyokai no Saisei-kanou Jetto Nenryo eno Torikumi-joukyou (*Current Act(2) on Reproducible Jet Fuels in Aviation Industries*) JPEC Report, Fiscal Year of 2015, tenth, July 10, 2015

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề cần được giải quyết

Mục đích của sáng chế là cung cấp phương pháp sản xuất nhiên liệu hydrocacbon lỏng bao gồm hydrocracking dầu nguyên liệu thô như chất béo và dầu và dầu chưng cất sinh khối, hoặc hydrocacbon hoặc loại tương tự trong dầu mỏ, để tạo ra nhiên liệu hydrocacbon lỏng có tính dễ chảy ở nhiệt độ thấp và độ bền oxy hóa vượt trội tương đương với xăng, dầu hỏa hoặc dầu gazoin.

Mục đích khác của sáng chế là cung cấp thiết bị sản xuất nhiên liệu hydrocacbon lỏng có lợi về mặt kinh tế. Mục đích khác nữa của sáng chế là cung cấp chất xúc tác mà nhiên liệu hydrocacbon lỏng có thể được sản xuất ngay cả khi khí hydro được cung cấp ở áp suất cấp thấp, 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

Nhờ kết quả của các nghiên cứu chuyên sâu nhằm giải quyết các vấn đề ở trên, các tác giả sáng chế đã phát hiện rằng nguyên liệu thô của các nhiên liệu hydrocacbon lỏng khác nhau phải chịu sự kết hợp của phản ứng hydrocracking và phản ứng hydro hóa với sự có mặt của chất xúc tác cracking cụ thể và sự có mặt của chất xúc tác hydro hóa hỗ trợ một kim loại cụ thể ở áp suất thấp từ 0,2 đến 0,95 MPa, nhờ đó nhiên liệu hydrocacbon lỏng tương đương và gần như đáp ứng từng đặc tính của xăng, dầu hỏa hoặc dầu gazoin có thể được sản xuất có chọn lọc và có lợi về mặt kinh tế, và do đó sáng chế đã được hoàn thiện.

Cụ thể, ý chính của sáng chế liên quan đến các mục (1) đến (8) sau:

(1) phương pháp sản xuất nhiên liệu hydrocacbon lỏng, trong đó phương pháp này bao gồm bước phản ứng thứ nhất và bước phản ứng thứ hai được đưa ra dưới đây:

bước phản ứng thứ nhất: hydrocracking dầu nguyên liệu thô với sự có mặt của chất xúc tác phản ứng hydrocracking,

ở áp suất cấp hydro từ 0,2 đến 0,95 MPa,

tốc độ không gian thể tích theo giờ của thể tích chất lỏng của dầu nguyên liệu thô từ 0,05/giờ đến 0,5/giờ, và

tỷ lệ giữa lưu lượng hydro với lưu lượng dầu nguyên liệu thô từ 100 đến 1000 NL hydro trên 1 L dầu nguyên liệu thô,

trong đó chất xúc tác phản ứng hydrocracking là chất xúc tác chứa một hoặc nhiều thành phần được chọn từ Nhóm 1 và/hoặc Nhóm 2 được đưa ra dưới đây:

Nhóm 1: chất xúc tác axit rắn bao gồm zeolit và/hoặc silic dioxit-nhôm oxit; và

Nhóm 2: chất xúc tác trong đó một hoặc nhiều thành phần kim loại được chọn từ nhóm bao gồm ruteni, niken, molypden, và đồng được hỗ trợ cho chất xúc tác axit rắn, để tạo ra dung dịch được cracking; và

bước phản ứng thứ hai: hydro hóa dung dịch được cracking với sự có mặt của chất xúc tác phản ứng hydro hóa

ở áp suất cấp hydro từ 0,2 đến 0,95 MPa,

tốc độ không gian thể tích theo giờ của thể tích chất lỏng của dung dịch được cracking là từ 0,2/giờ đến 5/giờ, và

tỷ lệ lưu lượng hydro với lưu lượng dung dịch được cracking từ 100 đến 1000 NL hydro trên 1 L dung dịch được cracking,

trong đó chất xúc tác phản ứng hydro hóa là chất xúc tác chứa một hoặc nhiều thành phần được chọn từ Nhóm 3 và/hoặc Nhóm 4 được đưa ra dưới đây:

Nhóm 3: chất xúc tác axit rắn bao gồm silic dioxit, zeolit và/hoặc silic dioxit-nhôm oxit trong đó một hoặc nhiều thành phần kim loại được chọn từ nhóm bao gồm niken, paladi, và đồng được hỗ trợ; và

Nhóm 4: Silic dioxit chứa MgO trong đó một hoặc nhiều thành phần kim loại được chọn từ nhóm bao gồm niken, paladi, và đồng được hỗ trợ, để tạo ra nhiên liệu hydrocacbon lỏng.

(2) Phương pháp sản xuất nhiên liệu hydrocacbon lỏng theo mục (1) ở trên, trong đó dầu nguyên liệu thô là một hoặc nhiều thành phần được chọn từ nhóm bao gồm dầu hạt cải, dầu hạt bông, dầu cọ, dầu dừa, dầu hướng dương, dầu đậu nành, dầu ngô, dầu gạo, dầu cọ dầu, dầu dừa, dầu Jatropha, dầu ô liu, dầu ăn thải được tiêu thụ, dầu sẫm màu, dầu động vật, chất béo và dầu từ rong biển và tảo, dầu chưng cất sinh khối, thành phần hydrocacbon trong dầu mỏ có số nguyên tử cacbon lớn hơn dầu gazoin, và các dầu thải khác nhau.

(3) Phương pháp sản xuất nhiên liệu hydrocacbon lỏng theo mục (1) hoặc (2) ở trên, trong đó chất xúc tác axit rắn là một hoặc nhiều chất xúc tác axit rắn

được chọn từ nhóm bao gồm silic dioxit, silic dioxit-nhôm oxit, zeolit, silic dioxit-rizicon dioxit, nhôm oxit-rizicon dioxit, và titan dioxit.

(4) Phương pháp sản xuất nhiên liệu hydrocacbon lỏng theo mục bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (3) ở trên, trong đó chất xúc tác phản ứng hydrocracking hoặc chất xúc tác phản ứng hydro hóa bao gồm thêm kim loại được hỗ trợ thêm vào đó, trong đó kim loại là một hoặc nhiều loại được chọn từ nhóm bao gồm platin, iriđi, sắt, coban, reni, và magie.

(5) Phương pháp sản xuất nhiên liệu hydrocacbon lỏng theo mục bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (4) ở trên, trong đó nhiên liệu hydrocacbon lỏng có sự phân bố cacbon được kiểm soát tùy thuộc vào mục đích của nó, và có tính dễ chảy ở nhiệt độ thấp và độ bền oxy hóa.

(6) Phương pháp sản xuất nhiên liệu hydrocacbon lỏng theo mục bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (5) ở trên, trong đó nhiên liệu hydrocacbon lỏng là nhiên liệu hydrocacbon lỏng tương đương với xăng, nhiên liệu hydrocacbon lỏng tương đương với dầu hỏa, hoặc nhiên liệu hydrocacbon lỏng tương đương với dầu gazoin.

(7) Nhiên liệu hydrocacbon lỏng được sản xuất theo phương pháp sản xuất nhiên liệu hydrocacbon lỏng như được định nghĩa theo mục bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (6) ở trên.

(8) Thiết bị sản xuất nhiên liệu hydrocacbon lỏng bao gồm hydrocracking và hydro hóa dầu nguyên liệu thô, bao gồm ít nhất

bộ phận cấp dầu nguyên liệu thô và khí hydro,

bộ phận phản ứng bước phản ứng thứ nhất để thực hiện phản ứng hydrocracking,

bộ phận phản ứng bước phản ứng thứ hai để thực hiện phản ứng hydro hóa, và

bộ phận thu gom sản phẩm phản ứng.

Hiệu quả của sáng chế

Theo sáng chế, phương pháp có lợi về mặt kinh tế có khả năng hoàn thành quá trình sản xuất nhiên liệu hydrocacbon lỏng mong muốn có thể được cung cấp bằng cách thực hiện kết hợp phản ứng hydrocracking và phản ứng hydro hóa của dầu nguyên liệu thô như chất béo và dầu và dầu chung cất sinh khối, hoặc hydrocacbon hoặc tương tự trong dầu mỏ bằng cách cấp hydro áp suất thấp gần bằng áp suất thường. Nhiên liệu hydrocacbon lỏng thu được bằng phương pháp này là sản phẩm tương đương với xăng, dầu hỏa và/hoặc dầu gazoin, và nhiên liệu này có thể được sản xuất theo sáng chế.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig. 1 là hình vẽ dưới dạng sơ đồ của thiết bị sản xuất nhiên liệu hydrocacbon lỏng theo sáng chế.

Fig. 2 là một ví dụ về biểu đồ phân bố cacbon của xăng, dầu hỏa, và dầu gazoin tiêu chuẩn.

Fig. 3 là sắc ký đồ và biểu đồ phân bố cacbon của các thành phần ngưng tụ

của sản phẩm phản ứng thu được bằng phương pháp sản xuất theo sáng chế. Công bố non-patent 4 cho thấy một ví dụ về sự phân bố cacbon liên quan đến xăng, dầu hỏa, và dầu gazoin của nhiên liệu hydrocacbon lỏng. Có thể thấy rằng sự phân bố cacbon của các thành phần ngưng tụ của các sản phẩm phản ứng được sản xuất theo sáng chế có xu hướng gần giống như sự phân bố cacbon của xăng, dầu hỏa, và dầu gazoin tiêu chuẩn được thể hiện trên Fig. 2.

Mô tả chi tiết sáng chế

Một trong những đặc điểm của sáng chế này là ở khía cạnh có thể sản xuất nhiên liệu hydrocacbon lỏng với chi phí tương đối thấp. Mặc dù 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, nhưng có một số bất lợi trong việc chấp nhận về mặt kinh tế việc sử dụng kim loại quý đắt tiền làm chất xúc tác, việc sử dụng hydro áp suất cao hoặc loại tương tự, vì thiết bị sản xuất nhiên liệu loại được sản xuất và tiêu thụ tại địa phương thường rất quan trọng, đặc biệt khi nguyên liệu thô sinh khối được sử dụng. Trong các tình huống thực tế, được hiểu là giả định rằng quá trình hydrocracking được thực hiện bằng cách sử dụng hydro áp suất cao, nhiệt độ cao, và đó là kiến thức chung về kỹ thuật mà quá trình hydrocracking đã được thực hiện lần đầu tiên theo các giả định của ý tưởng kỹ thuật được đề cập ở trên.

Như đã thấy theo sáng chế, trong điều kiện áp suất hydro thấp, vì chỉ có phản ứng hydrocracking (bước phản ứng thứ nhất) được thực hiện ở nhiệt độ cao,

nên ít có khả năng gây ra phản ứng hydro hóa đồng thời. Do đó, các liên kết không bão hòa và các liên kết tương tự vẫn còn để độ bền oxy hóa, là một trong những đặc tính của nhiên liệu bị làm cho xấu hơn, do đó gây ra một số nhược điểm đối với nhiên liệu. Vì lý do này, những nhược điểm như vậy được bổ sung bằng bước phản ứng hydro hóa của bước phản ứng thứ hai, cũng có thể được thực hiện ở áp suất thấp, do đó ảnh hưởng của áp suất giảm nói chung trở nên đáng kể, do đó làm cho quá trình này có lợi hơn về mặt kinh tế.

Do đó, được cho rằng trong chất xúc tác và quá trình theo sáng chế, có thể thực hiện việc giảm áp suất, để có ảnh hưởng lớn đến tính hợp lý.

1. Các bước sản xuất nhiên liệu hydrocacbon lỏng

Dầu nguyên liệu thô theo sáng chế tốt hơn là, nhưng không giới hạn ở một hoặc nhiều thành phần 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 ngô, dầu gạo, dầu cọ dầu, dầu dừa, dầu Jatropha, và dầu ô liu. Hơn nữa, chất béo và dầu từ rong biển và tảo và dầu động vật cũng được ưu tiên. Ngoài ra, các loại dầu ăn thải được tiêu thụ để làm dầu tempura hiện được ưa chuộng hơn. Dầu sẫm màu thu được từ quá trình chế biến của chất béo và dầu, và dầu động vật khác cũng có thể tận dụng được. Dầu chưng cất sinh khối được làm từ gỗ phế thải chẳng hạn như nguyên liệu được cắt tỉa làm nguyên liệu thô, và được bao gồm trong dầu nguyên liệu thô theo sáng chế. Hydrocacbon trong dầu mỏ cũng được bao gồm trong 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 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 sản xuất nhiên liệu hydrocacbon lỏng sẽ được giải thích. Theo sáng chế, dầu được sản xuất thu được bằng cách cho dầu nguyên liệu thô đi qua lớp xúc tác được xếp cùng với chất xúc tác cụ thể cùng với hydro trong các điều kiện phản ứng đã cho.

Bước phản ứng thứ nhất

Trong bước phản ứng thứ nhất, do sự tạo thành các ion carbeni tại các vị trí axit của zeolit (Công bố non-patent 3), sự cracking do sự phân tách của chuỗi cacbon, quá trình khử hydro tạo vòng, khử hydro, đồng phân hóa, và quá trình khử carboxyl hoặc hydro hóa gốc este của chất béo hoặc dầu nguyên liệu thô diễn ra. Bằng cách cracking, các tính chất vật lý cần thiết cho nhiên liệu như tính dễ chảy ở nhiệt độ thấp được đưa ra.

Áp suất cấp hydro trong quá trình xử lý được thiết lập từ 0,2 đến 0,95 MPa. Vì thiết bị khí áp suất cao sẽ phải tuân theo quy định của pháp lệnh ở áp suất vượt quá 1,0 MPa, áp suất không mong muốn về mặt kinh tế. Khi áp suất cấp hydro không đáp ứng giới hạn dưới nêu trên, có xu hướng làm giảm khả năng phản ứng, hoặc giảm hoạt tính nhanh chóng. Về mặt công nghiệp, được ưu tiên kết nối với bước phản ứng thứ hai, sao cho áp suất hydro từ 0,2 đến 0,95 MPa, là áp suất tại đó phản ứng hydro hóa của bước phản ứng thứ hai được thực hiện

hiệu quả, được chọn. Áp suất cấp tốt hơn là 0,3 MPa hoặc lớn hơn, và tốt hơn nữa là 0,5 MPa hoặc lớn hơn, và tốt hơn là 0,95 MPa hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là 0,9 MPa hoặc nhỏ hơn.

Lưu lượng dầu nguyên liệu thô được thiết lập ở giá trị nhất định. Cụ thể, lưu lượng dầu nguyên liệu thô nêu trên được thiết lập ở tốc độ không gian thể tích theo giờ từ 0,05/giờ đến 0,5/giờ. Theo sáng chế, tốc độ không gian thể tích theo giờ càng thấp thì phản ứng càng thuận lợi. Khi tốc độ không gian thể tích theo giờ 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 theo giờ vượt quá giới hạn trên nêu trên, phản ứng không có khả năng tiến triển đủ. Tốc độ không gian thể tích theo giờ tốt hơn là 0,05/giờ hoặc lớn hơn, và tốt hơn nữa là 0,1/giờ hoặc lớn hơn, và tốt hơn là 0,5/giờ hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là 0,3/giờ hoặc nhỏ hơn.

Tỷ lệ giữa lưu lượng hydro với lưu lượng dầu nguyên liệu thô được thiết lập ở mức từ 100 đến 1000 NL (lít ở điều kiện thường) hydro trên 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 xu hướng làm giảm khả năng phản ứng, hoặc 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 mức vào cơ sở vật chất cho một thiết bị cấp hydro hoặc thiết bị tương tự. Tỷ lệ nêu trên tốt hơn là 200 NL hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là 300 NL hoặc lớn hơn, và thậm chí tốt hơn nữa là 400 NL hoặc lớn

hơn, và tốt hơn là 900 NL hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là 800 NL hoặc nhỏ hơn.

Trong bước phản ứng thứ nhất, nhiệt độ phản ứng, nói cách khác, nhiệt độ mà tại đó dầu nguyên liệu thô và hydro nêu trên được duy trì, được thiết lập tốt hơn là từ 200°C đến 500°C, và tốt hơn nữa 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 có thể không tiến triển tùy thuộc vào loại dầu 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 thậm chí tốt hơn nữa là từ 350°C đến 450°C. Được ưu tiên hơn khi xăng được sử dụng làm đối tượng chính, nhiệt độ phản ứng từ 410°C đến 450°C, khi dầu hỏa được sử dụng làm đối tượng chính, nhiệt độ phản ứng từ 380°C đến 430°C, và khi dầu gazoin được sử dụng làm đối tượng chính, nhiệt độ phản ứng từ 350°C đến 400°C.

Bước phản ứng thứ hai

Vì dung dịch được cracking thu được qua bước phản ứng thứ nhất ở nhiệt độ cao, phản ứng hydro hóa không diễn ra đồng thời một cách hiệu quả, do đó các olefin được tạo thành hoặc các liên kết không bão hòa khác và lượng vết các vị trí este vẫn còn trong dung dịch. Các liên kết không bão hòa và các vị trí este (và các axit béo bị biến đổi trong quá trình phản ứng) ức chế độ bền oxy hóa, hoặc tồn tại dưới dạng các thành phần có màu không cần thiết làm xấu đi màu sắc hình thức bên ngoài của các đặc tính nhiên liệu. Do đó, được ưu tiên các liên

kết không bão hòa được bão hòa trong phản ứng hydro hóa ở bước phản ứng thứ hai để mang lại độ bền oxy hóa và cải thiện màu sắc như hình thức bên ngoài cho các giá trị của mặt hàng được sản xuất. Đặc biệt khi nguyên liệu thô là chất béo hoặc dầu, các axit béo vẫn còn do phản ứng của vị trí este không bị làm giảm bớt lượng vết với nước được tạo thành, do đó làm cho độ bền oxy hóa trở nên tồi tệ hơn ngay cả khi chứa một lượng vết, trở thành một khiếm khuyết mang tính quyết định. Vì lý do này, được ưu tiên trong quá trình hydro hóa trong phản ứng hydro hóa ở bước phản ứng thứ hai, hàm lượng oxy trong dung dịch được cracking gần như được cracking hoàn toàn.

Trong bước này, áp suất cấp hydro trong quá trình gia công được thiết lập từ 0,2 đến 0,95 MPa. Phản ứng hydro hóa có lợi về mặt nhiệt động là hệ thống điều áp hydro. Mặc dù hydro áp suất cao là đáng kể, khi xem xét vấn đề có thể hydro hóa, tức là bão hòa nhóm liên kết đôi, chất béo hoặc dầu thông thường ở áp suất từ 0,2 đến 0,8 MPa, quá trình hydro hóa của dung dịch được cracking nêu trên có thể được thực hiện ở hydro áp suất thấp là 0,8 MPa hoặc cao nhất. Áp suất cấp tốt hơn là 0,3 MPa hoặc lớn hơn, và tốt hơn nữa là 0,5 MPa hoặc lớn hơn, và tốt hơn là 0,95 MPa hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là 0,9 MPa hoặc nhỏ hơn.

Ngoài ra, lưu lượng dung dịch được cracking thu được qua bước phản ứng thứ nhất được thiết lập ở tốc độ không gian thể tích theo giờ từ 0,02/giờ đến 5/giờ. Tốc độ không gian thể tích theo giờ tốt hơn là 0,2/giờ hoặc lớn hơn, và

tốt hơn nữa là 0,25/giờ hoặc lớn hơn, và tốt hơn là 5/giờ hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là 3/giờ hoặc nhỏ hơn.

Tỷ lệ giữa lưu lượng hydro với lưu lượng dung dịch được cracking được thiết lập từ 100 đến 1000 NL hydro trên 1 L dung dịch được cracking giống như trong bước phản ứng thứ nhất. Tỷ lệ nêu trên tốt hơn là 200 NL hoặc lớn hơn, và tốt hơn nữa là 300 NL hoặc lớn hơn, và tốt hơn là 900 NL hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là 800 NL hoặc nhỏ hơn. Thực ra, được ưu tiên lưu lượng hydro giống nhau vì bước phản ứng thứ nhất và bước phản ứng thứ hai được kết nối với nhau.

Trong bước phản ứng thứ hai, nhiệt độ phản ứng, nói cách khác, nhiệt độ tại đó dung dịch được cracking nêu trên và hydro được giữ ở mức tốt hơn là từ 140°C đến 360°C, và tốt hơn nữa là từ 200°C đến 340°C. Khi nhiệt độ phản ứng là 140°C hoặc nhỏ hơn, phản ứng hydro hóa không có khả năng xảy ra, và khi nhiệt độ phản ứng là 360°C hoặc lớn hơn, xảy ra phản ứng nghịch, do đó phản ứng hydro hóa ít có khả năng xảy ra từ quan điểm về giới hạn nhiệt động.

Bước tùy chọn

Nhiên liệu hydrocacbon lỏng là sản phẩm phản ứng của phản ứng hydrocracking và phản ứng hydro hóa tiếp theo như đã đề cập ở trên có thể được phân đoạn thành nhiên liệu hydrocacbon lỏng mong muốn, ví dụ, thông qua bước phân tách khí- lỏng, bước chỉnh lưu, hoặc bước tương tự. 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 đã biết và thiết bị khác để loại bỏ khí phụ phẩm giữa nhiều bình phản ứng, và trong bước thu gom sản phẩm phản ứng.

2. Chất xúc tác phản ứng hydrocracking và chất xúc tác phản ứng hydro hóa

Bước phản ứng thứ nhất của phương pháp sản xuất nhiên liệu hydrocacbon lỏng theo sáng chế được hoàn thành bằng cách cho dầu nguyên liệu thô phản ứng với khí hydro, với sự có mặt của chất xúc tác phản ứng hydrocracking. Chất xúc tác phản ứng hydrocracking là chất xúc tác chứa một hoặc nhiều thành phần được chọn từ Nhóm 1 và/hoặc Nhóm 2 được đưa ra dưới đây:

Nhóm 1: chất xúc tác axit rắn bao gồm zeolit và/hoặc silic dioxit-nhôm oxit; và

Nhóm 2: chất xúc tác trong đó một hoặc nhiều thành phần kim loại được chọn từ nhóm bao gồm ruteni, niken, molypđen, và đồng được hỗ trợ cho chất xúc tác axit rắn.

Ví dụ, chất xúc tác được sản xuất, bằng phương pháp sau.

Trong bước phản ứng thứ nhất, chất xúc tác là chất xúc tác axit rắn của zeolit và/hoặc silic dioxit-nhôm oxit, hoặc chất xúc tác trong đó một hoặc nhiều thành phần kim loại được chọn từ nhóm bao gồm ruteni, niken, molypđen, và đồng, là những tác nhân thúc đẩy hoạt tính, có thể được hỗ trợ cho chất xúc tác axit rắn theo phương pháp ngâm là phương pháp thông thường. Lượng kim loại hỗ trợ, dựa trên 100 phần khối lượng của chất xúc tác hỗ trợ, tốt hơn là từ 0,05

đến 35 phần khối lượng, tốt hơn nữa là từ 0,1 đến 30 phần khối lượng, và thậm chí tốt hơn nữa là từ 0,1 đến 25 phần khối lượng.

Chất xúc tác phản ứng hydrocracking tốt hơn là axit rắn có khả năng cracking cũng có chức năng như chất hỗ trợ xúc tác, và một hoặc nhiều axit rắn được chọn từ nhóm bao gồm silic dioxit, silic dioxit-nhôm oxit, zeolit, silic dioxit-rizicon dioxit, nhôm oxit-rizicon dioxit, và titan dioxit được khuyến dùng là những axit rắn được ưu tiên hơn. Zeolit đề cập đến aluminosilicat có các lỗ rỗng mịn 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 nhằm mục đích bị cracking là dễ dàng bị thâm nhập, và do đó phần bên trong của các lỗ rỗng có thể được sử dụng một cách hiệu quả.

Trong bước phản ứng thứ nhất, các vị trí este của chất béo hoặc dầu bị cracking bởi phản ứng khử cacbonyl, phản ứng khử carboxyl, hoặc phản ứng khử nước hydro hóa với chất xúc tác được đề cập ở trên trong điều kiện khí hydro, như đã đề cập ở trên. Ngoài ra, các phản ứng cần thiết trong quá trình biến đổi nhiên liệu thành xăng, dầu hỏa hoặc dầu gazoin, chẳng hạn như phản ứng 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 các chuỗi cacbon tiến triển với các ion carbeni được tạo ra bởi các vị trí axit Brønsted của axit rắn. Do đó, để đáp ứng hai điểm nêu trên, được ưu

tiên axit rắn có chức năng là chất hỗ trợ cho chất xúc tác kim loại, và hỗ trợ chất xúc tác kim loại, từ quan điểm đáp ứng các phản ứng khác nhau được đề cập ở trên. Do đó, chất hỗ trợ xúc tác là axit rắn, và các vị trí axit thể hiện tại các vị trí liên kết silic dioxit-nhôm oxit là các vị trí hoạt động, do đó silic dioxit-nhôm oxit và zeolit về cơ bản được ưu tiên hơn.

Trong bước phản ứng thứ nhất, do kết quả của phản ứng hydrocracking tiếp tục, cacbon có thể được tích lũy dần dần thành chất xúc tác theo thời gian. Khi hiệu suất phản ứng cracking bị giảm xuống đến mức không thể chấp nhận được, tốt hơn là thực hiện loại bỏ các cacbon. Khi quá trình loại bỏ cacbon khỏi chất xúc tác được thực hiện, được khuyến nghị rằng việc loại bỏ bằng quá trình oxy hóa được thực hiện với không khí hoặc tương tự. Mặc dù có một phương pháp loại bỏ cacbon bằng cách đốt cháy như oxy hóa với không khí hoặc tương tự trong một thời gian thích hợp, được khuyến nghị rằng quá trình oxy hóa được tiến triển dần dần từ nồng độ oxy 1% hoặc tương đương, và nhiệt độ lớp xúc tác được kiểm soát đến nhiệt độ 450°C hoặc nhỏ hơn, để tránh sự phát sinh nhiệt đột ngột kèm theo. Cuối cùng, quá trình xử lý được thực hiện bởi chỉ có không khí, và nếu không thấy sự tăng nhiệt độ, quá trình oxy hóa sẽ kết thúc. Sau một thời gian nhất định, hỗn hợp phản ứng được khử bằng hydro để thực hiện phản ứng.

Ở đây, trong các bước sản xuất trong đó xăng và dầu hỏa là các sản phẩm chính được sản xuất, do nhiệt độ phản ứng được giữ ở mức nhiệt độ tương đối cao, tốc độ sản xuất cacbon vượt qua tác dụng ngăn chặn sản xuất cacbon bằng

hydro hoạt tính, do đó sự thoái hóa xúc tác do sự tích tụ cacbon tăng lên, do đó có khả năng khó duy trì hoạt tính xúc tác. Như một biện pháp đối phó trong trường hợp đó, tốt hơn là thiết lập một lò phản ứng trước để ngăn chặn quá trình tạo ra cacbon như là cơ cấu của bước phản ứng thứ nhất. Trong lò phản ứng trước này, trong khi sự thoái hóa vị trí este cũng diễn ra, mục đích chính của lò phản ứng trước là phân tách các chuỗi cacbon. Với mục đích này, lò phản ứng trước được tạo thành bởi chất xúc tác chủ yếu bao gồm zeolit trong đó kim loại quý, Ni hoặc tương tự được bổ sung vào. Tốt hơn nữa là hai bộ được bố trí song song, theo đó các phản ứng phân tách của các chuỗi cacbon được thực hiện luân phiên để quá trình oxy hóa oxy nêu trên được thực hiện luân phiên để loại bỏ cacbon, do đó thực hiện các hoạt động liên tục. Sau một thời gian nhất định, hỗn hợp phản ứng được liên kết với phản ứng hydrocracking.

Chất xúc tác phản ứng hydro hóa được sử dụng trong bước phản ứng thứ hai là chất xúc tác chứa một hoặc nhiều chất xúc tác được chọn từ Nhóm 3 và/hoặc Nhóm 4 được đưa ra dưới đây:

Nhóm 3: chất xúc tác axit rắn bao gồm silic dioxit, zeolit và/hoặc silic dioxit-nhôm oxit trong đó một hoặc nhiều thành phần kim loại được chọn từ nhóm bao gồm niken, paladi, và đồng được hỗ trợ; và

Nhóm 4: Silic dioxit chứa MgO trong đó một hoặc nhiều thành phần kim loại được chọn từ nhóm bao gồm niken, paladi, và đồng được hỗ trợ.

Đối với chất xúc tác được sử dụng trong bước phản ứng thứ hai, một hoặc

nhiều thành phần kim loại được chọn từ nhóm bao gồm niken, paladi, và đồng có thể được hỗ trợ cho chất xúc tác axit rắn silic dioxit, zeolit và/hoặc silic dioxit-nhôm oxit bằng phương pháp ngâm là một phương pháp thông thường. Ngoài ra, là chất xúc tác phản ứng hydro hóa, chất xúc tác có sẵn trên thị trường thường được lưu thông tốt và có thể được sử dụng một cách thích hợp.

Do đó, các thành phần kim loại có thể được sử dụng mà không bị giới hạn đặc biệt. Các thành phần kim loại không bị giới hạn ở nhóm niken, paladi, và đồng, và tốt hơn là axit rắn trong đó một hoặc nhiều thành phần kim loại có khả năng hydro hóa được hỗ trợ, và silic dioxit chứa MgO trong đó một hoặc nhiều thành phần kim loại được đề cập ở trên được hỗ trợ cũng có thể được sử dụng một cách thích hợp trong bước phản ứng thứ hai.

Lượng kim loại hỗ trợ trong chất xúc tác phản ứng hydro hóa tốt hơn là từ 0,05 đến 35 phần khối lượng, tốt hơn nữa là từ 0,1 đến 30 phần khối lượng, và thậm chí tốt hơn nữa là từ 0,1 đến 25 phần khối lượng, dựa trên 100 phần khối lượng chất hỗ trợ.

Cũng trong bước phản ứng thứ hai, không thể tránh được sự thoái hóa của chất xúc tác. Ví dụ, xà phòng kim loại bằng niken hoặc loại tương tự được tạo ra bởi một axit béo có vị trí este không phản ứng nhẹ hoặc trong quá trình thoái hóa axit béo, do đó hoạt tính sẽ bị mất đi. Trong trường hợp như đã mô tả ở trên, axit béo được loại bỏ bằng quá trình oxy hóa theo cách giống như trong chất xúc tác của bước phản ứng thứ nhất để lấy lại hoạt tính của kim loại. Ngoài ra, quá

trình xử lý sulfua hóa trong dòng hydro tốt hơn là được thực hiện sau quá trình xử lý oxy hóa.

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

Diện tích bề mặt riêng BET của chất xúc tác được sử dụng trong bước phản ứng thứ nhất và bước phản ứng thứ hai, 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.

Đối với chất xúc tác ở bước phản ứng thứ nhất, hoạt động của các vị trí axit của ruteni và niken được duy trì. Đồng thúc đẩy quá trình hydrocracking, và molypden góp phần vào việc thay đổi nhiên liệu như quá trình đồng phân hóa và khử hydro. Một kim loại khác là platin, iridi, sắt, coban, reni, hoặc magie cũng

thích hợp làm kim loại thay thế hoặc kim loại bổ sung phụ thêm, và chất xúc tác được hỗ trợ thêm bởi các kim loại này được ưu tiên hơn.

Đối với chất xúc tác trong bước phản ứng thứ hai, một kim loại khác là platin, iridi, sắt, hoặc coban cũng thích hợp làm kim loại thay thế hoặc kim loại bổ sung phụ thêm. Magie được bổ sung vào với mục đích cải thiện chức năng hỗ trợ. Chất xúc tác được hỗ trợ thêm bởi các kim loại này được ưu tiên hơn.

Tốt hơn là chất xúc tác hydrocracking hoặc chất xúc tác hydro hóa được làm đầy trong bình phản ứng chẳng hạn như ống phản ứng đã biết. Là dạng của bình phản ứng, phương pháp tầng cố định có thể được sử dụng. Hydro có thể được sử dụng ở dạng hoặc ngược dòng hoặc đồng dòng đối với dầu nguyên liệu thô hoặc dung dịch được cracking. Ngoài ra, một dạng trong đó kết hợp các dạng ngược dòng và đồng dòng có thể được dùng bằng cách sử dụng nhiều bình phản ứng. Dạng chung là dạng dòng xuôi, và dạng khí- lỏng đồng dòng có thể được sử dụng. Ngoài ra, các bình phản ứng có thể được sử dụng đơn lẻ hoặc kết hợp nhiều bình, và có thể sử dụng mô hình trong đó phần bên trong của một bình phản ứng được phân vùng thành nhiều lớp xúc tác.

Theo phương pháp của sáng chế được mô tả ở trên, có thể sản xuất nhiên liệu hydrocacbon lỏng có sự phân bố cacbon được kiểm soát tùy thuộc vào mục đích sử dụng và có tính dễ chảy ở nhiệt độ thấp và độ bền oxy hóa. Ngoài ra, theo phương pháp của sáng chế được mô tả ở trên, có thể sản xuất nhiên liệu hydrocacbon lỏng tương đương với xăng, nhiên liệu hydrocacbon lỏng tương

đương với dầu hỏa, hoặc nhiên liệu hydrocacbon lỏng tương đương với dầu gazoin. Theo sáng chế, một trong những tính năng là nhiệt độ phản ứng trong bước phản ứng thứ nhất được thiết lập, để các nhiên liệu hydrocacbon lỏng này có thể được sản xuất đơn lẻ.

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

Nhiên liệu hydrocacbon lỏng theo sáng chế có đặc điểm là nhiên liệu hydrocacbon lỏng được sản xuất bằng phương pháp sản xuất nhiên liệu hydrocacbon lỏng theo sáng chế. Nhiên liệu hydrocacbon lỏng thu được có giá trị cao như một loại nhiên liệu giá trị vì mỗi hydrocacbon tương đương với xăng, dầu gazoin và dầu hỏa chủ yếu thu được dưới dạng mặt hàng được sản xuất, từ quan điểm về điểm sôi và số nguyên tử cacbon.

Thiết bị sản xuất nhiên liệu hydrocacbon lỏng theo sáng chế là thiết bị sản xuất nhiên liệu hydrocacbon lỏng bao gồm hydrocracking hoặc hydro hóa dầu nguyên liệu thô, thiết bị này bao gồm phương tiện cấp dầu nguyên liệu thô, phương tiện cấp khí hydro, bộ phận dùng cho bước phản ứng thứ nhất để phản ứng dầu nguyên liệu thô và khí hydro được cấp với sự có mặt của chất xúc tác phản ứng hydrocracking, bộ phận dùng cho bước phản ứng thứ hai để phản ứng dung dịch được cracking được tạo ra và khí hydro được cấp với sự có mặt của chất xúc tác phản ứng hydro hóa, và bộ phận thu gom sản phẩm phản ứng. Hơn nữa, tốt hơn là thiết bị sản xuất nhiên liệu hydrocacbon lỏng theo sáng chế bao gồm phương tiện điều chỉnh lưu lượng dầu nguyên liệu thô và lưu lượng khí

hydro, thiết bị thu gom hoặc sản xuất khí hydro hoặc thiết bị phân tách sản phẩm phản ứng để chưng cất và phân tách sản phẩm kết thúc phản ứng, hoặc thiết bị tương tự.

Thiết bị sản xuất nhiên liệu hydrocacbon lỏng theo sáng chế sẽ được mô tả sau đây, đề cập cụ thể hơn đến Fig. 1.

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 (dùng cho bước phản ứng thứ nhất và bước phản ứng thứ hai), và
- (3) bộ phận thu gom sản phẩm phản ứng.

Trong (1) bộ phận cấp dầu nguyên liệu thô và khí hydro, dầu nguyên liệu thô được cấp từ đường dẫn 1 đến phần trên của ống phản ứng 7 qua bơm cấp chất lỏng 2, và hydro được cấp từ đường dẫn 3 đến phần trên của ống phản ứng 7 qua bộ điều chỉnh 4 đối với lưu lượng khí hydro. Trong (2) các bộ phận phản ứng, ống phản ứng 7 được sử dụng làm lò phản ứng hydrocracking, và ống phản ứng 11 được sử dụng làm lò phản ứng hydro hóa. Mỗi nhiệt kế 5 và nhiệt kế 9 được bố trí ở phần giữa bên trong ống phản ứng, và phần giữa này được gia nhiệt và được kiểm soát nhiệt độ bằng lò nhiệt điện 8 được trang bị nhiệt kế 6 và lò nhiệt điện 12 được trang bị nhiệt kế 10. Trong bước phản ứng thứ hai, một đường dẫn (không được minh họa trong hình vẽ) có thể được cung cấp để cấp khí hydro tươi. Trong (3) bộ phận thu gom sản phẩm phản ứng, hỗn hợp khí-

lỏng được thải ra từ phần dưới của ống phản ứng 11 được làm mát bằng bình ngưng 13, và sau đó được dẫn đến thiết bị phân tách khí- lỏng 15 qua van điều chỉnh áp suất 14. Trong bình chứa phần ngưng 16, chủ yếu thu gom nước. Hydrocacbon được tạo ra và các sản phẩm không phản ứng được tích tụ trong bình chứa phần ngưng 17 bước thứ hai được cung cấp chức năng làm mát. Khí hydro không phản ứng và hydrocacbon ở thể khí được thải ra từ bình chứa phần ngưng 17 (hydrocacbon ở thể khí được phân tách từ khí hydro trong thiết bị phân tách, và được sử dụng làm nhiên liệu hoặc tương tự). Lượng chứa của bình chứa phần ngưng 17 được phân tách bằng thiết bị chưng cất khác thành hydrocacbon tương đương với xăng, dầu gazoin hoặc dầu hỏa từ các sản phẩm không phản ứng (sản phẩm có điểm sôi cao). Lỗ mở lấy mẫu S được cung cấp để có thể lấy mẫu chất lỏng phản ứng khi cần ở trung gian của ống phản ứng hydrocracking và ống phản ứng hydro hóa.

Thiết bị thu gom hoặc 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 khí có điểm sôi thấp, được phân tách từ sản phẩm phản ứng trong thiết bị sản xuất nhiên liệu hydrocacbon lỏng theo sáng chế, hoặc bộ phận cấp khí được sản xuất (ví dụ, cơ sở chứa chất xúc tác ruteni-nhôm oxit).

Là thiết bị phân tách sản phẩm phản ứng để phân tách sản phẩm phản ứng, ví dụ, có thể sử dụng tháp chưng cất áp suất thường hoặc áp suất giảm. Nguyên liệu khí có điểm sôi thấp được tái chế cho thiết bị sản xuất khí hydro. Ngoài ra,

để thay thế cho việc thay đổi các điều kiện phản ứng, trong trường hợp muốn có một lượng lớn hơn của phản tương đương dầu hỏa hoặc phản tương đương xăng, phản tương đương dầu gazoin có thể được tái chế và cấp cho thiết bị hydrocracking, và được chuyển đổi thành phản tương đương dầu hỏa hoặc phản tương đương xăng.

Các chất có điểm sôi cao được thải ra từ thiết bị phân 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 cấp cho thiết bị thu gom năng lượng hoặc đốt cháy để sử dụng làm nguồn nhiệt cần thiết cho một thiết bị tổng thể.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế sẽ được mô tả cụ thể hơn dưới đây trên cơ sở các Ví dụ thử nghiệm và Ví dụ, mà không nhằm giới hạn phạm vi của sáng chế đối với các ví dụ này và tương tự.

Ví dụ thử nghiệm 1: Thử nghiệm xác nhận kiểm soát các đặc tính của sự phân bố cacbon (Thử nghiệm của bước phản ứng thứ nhất)

Phương án của phản ứng hydrocracking

Thiết bị phản ứng kiểu tuần hoàn tầng cố định của hệ thống điều áp có cấu tạo như được thể hiện trong Fig. 1 được sử dụng làm thiết bị sản xuất nhiên liệu hydrocacbon lỏng. Ở đây, Ví dụ thử nghiệm 1 là thử nghiệm xác nhận cho bước phản ứng thứ nhất, để ống phản ứng 11 chỉ đơn giản được dùng làm ống dẫn không cần đồ đầy chất xúc tác.

Bên trong ống phản ứng 7 chứa đầy chất xúc tác 50 cm^3 (50 cc), và phản ứng hydrocracking của chất béo và dầu được thực hiện trong bước phản ứng thứ nhất. Ống phản ứng 7 có đường kính trong 16,7 mm và chiều dài chứa đầy chất xúc tác 260 mm được sử dụng làm lò phản ứng, và cặp nhiệt điện được bố trí ở phần giữa của lớp xúc tác để đo nhiệt độ của lớp xúc tác.

Ống phản ứng 7 được kiểm soát nhiệt độ bằng lò nhiệt điện 8, sản phẩm phản ứng của bước phản ứng thứ nhất (dung dịch được cracking) được làm mát bằng máy làm mát nước ở nhiệt độ môi trường xung quanh (bình ngưng) 13, và thành phần ngưng tụ sau đó được phân tách. Các thành phần lỏng được thu gom trong bình chứa phần ngưng (hydrocacbon) 17 được phân tích bằng sắc ký khí. Lưu lượng hydro được kiểm soát bằng bộ điều chỉnh 4 đối với lưu lượng khí hydro. Chất béo và dầu là dầu nguyên liệu thô được cấp bằng bơm chất lỏng định lượng 2.

Các điều kiện phản ứng như sau.

Nguyên liệu thô: dầu đậu nành ăn được có sẵn trên thị trường

Lưu lượng dầu nguyên liệu thô: 12,6 mL/giờ

Lưu lượng hydro: 10080 NmL/giờ (Nói cách khác, lưu lượng khí hydro là 800 NL, trên 1 L dầu nguyên liệu thô.)

Áp suất cấp hydro (khí): 0,8 MPa

Tốc độ không gian thể tích theo giờ = 0,25 (tốc độ cấp dầu nguyên liệu thô, L/giờ/ L chất xúc tác)

Nhiệt độ phản ứng: được tiến hành ở ba mức 370°C, 400°C, và 430°C

Chất xúc tác: chất xúc tác trong đó 4 phần khối lượng đồng được hỗ trợ dựa trên 100 phần khối lượng zeolit; đồng được bổ sung vào Zeolite 330 (viên 1 mm) do Tosoh Corporation sản xuất. Việc điều chế chất xúc tác được thực hiện bằng phương pháp ngâm theo đúng phương pháp thông thường. Lượng chất xúc tác: 50 cm³ (50 cc), chiều cao lớp xúc tác: 260 mm.

Các mẫu tích hợp hoạt động liên tục trong 8 giờ được đánh giá.

Các thành phần ngưng tụ của sản phẩm phản ứng được phân tích bằng sắc ký khí. Các kết quả được thể hiện trong Fig. 3. Từ các kết quả có thể thấy rằng hydrocacbon có trọng lượng phân tử thấp hơn được tạo ra theo sự tăng nhiệt độ phản ứng. Có thể thấy điều này từ sự so sánh của các Fig. 2 và Fig. 3 rằng gần như thu được sản phẩm tương đương với xăng trên cơ sở dầu mỏ, sản phẩm tương đương với dầu hỏa, hoặc sản phẩm tương đương với dầu gazoin. Như vậy, theo sáng chế, có thể mong đợi rằng sản phẩm phản ứng có sự phân bố cacbon mong muốn thu được với những điều chỉnh nhỏ trong điều kiện phản ứng (nhiệt độ phản ứng và tốc độ không gian thể tích theo giờ hoặc tương tự).

Kết quả đo giá trị axit của các thành phần ngưng tụ của sản phẩm phản ứng được đưa ra dưới đây.

trong trường hợp 370°C: giá trị axit: 14,5;

trong trường hợp 400°C: giá trị axit: 1,8; và

trong trường hợp 430°C: giá trị axit: 0,6.

Như vậy, giá trị axit bị giảm xuống khi nhiệt độ phản ứng tăng lên, do đó có thể quan sát thấy hiệu suất phản ứng tăng lên (do các este không phản ứng và nước được tạo ra tạo thành axit béo).

Từ những kết quả này, có thể mong đợi rằng nhiên liệu hydrocacbon lỏng có số nguyên tử cacbon mong muốn thu được bằng cách thực hiện các bước xử lý hydro hóa và chưng cất.

Ví dụ 1: Thử nghiệm sản xuất hỗn hợp sản phẩm của sản phẩm tương đương dầu gazoin và sản phẩm tương đương dầu hỏa

Phương án của phản ứng hydrocracking và phản ứng hydro hóa

Sản phẩm tương đương dầu gazoin quan trọng như một mặt hàng được sản xuất kinh doanh hiện nay là nhiên liệu diesel sinh học. Sản phẩm tương đương dầu hỏa đã được coi là một mặt hàng được sản xuất thử nghiệm làm nhiên liệu phản lực sinh học cho thế hệ tiếp theo, việc cung cấp sản phẩm này là nhu cầu trong ngành hàng không. Từ quan điểm trên, để có thể sản xuất cả mặt hàng được sản xuất kinh doanh và mặt hàng được sản xuất thử nghiệm, thử nghiệm sản xuất nhiên liệu hydrocacbon lỏng được tiến hành.

Nhiên liệu diesel sinh học (sản phẩm tương đương dầu gazoin): số nguyên tử cacbon từ C15 đến C20 (thành phần chính của nhiên liệu)

Nhiên liệu phản lực sinh học (sản phẩm tương đương dầu hỏa): số nguyên tử cacbon từ C8 đến C14 (thành phần chính của nhiên liệu)

Trong ví dụ này, thiết bị phản ứng kiểu tuần hoàn tầng cố định của hệ

thống điều áp với cấu tạo như được thể hiện trong Fig. 1 được sử dụng làm thiết bị liên tục cho bước phản ứng thứ nhất và bước phản ứng thứ hai.

Bên trong các ống phản ứng 7 và 11, mỗi ống chứa đầy một lượng chất xúc tác nhất định, và phản ứng hydrocracking của chất béo và dầu được thực hiện ở bước phản ứng thứ nhất, và phản ứng hydro hóa sản phẩm được thực hiện ở bước phản ứng thứ hai. Một cặp nhiệt điện được bố trí ở phần giữa của mỗi lớp xúc tác để đo nhiệt độ của lớp xúc tác.

Sản phẩm phản ứng của bước phản ứng thứ hai được làm mát bằng máy làm mát nước ở nhiệt độ môi trường xung quanh (bình ngưng) 13, và các thành phần ngưng tụ sau đó được phân tách. Các đánh giá sau đây được thực hiện đối với dung dịch được cracking ở đầu ra của bước phản ứng thứ nhất và các thành phần lỏng được thu gom ở bình chứa phần ngưng (hydrocacbon) 17. Tại đây, hydro ở đầu ra của bước phản ứng thứ nhất được cấp toàn bộ lượng vào bước phản ứng thứ hai. Tất nhiên, dung dịch được cracking được cấp toàn bộ lượng vào bước phản ứng thứ hai sau bước phản ứng thứ nhất.

Các điều kiện phản ứng như sau.

Nguyên liệu thô: dầu đậu nành ăn được có sẵn trên thị trường

Lưu lượng dầu nguyên liệu thô: 12,6 mL/giờ

Lưu lượng hydro: 10080 NmL/giờ (Nói cách khác, lưu lượng khí hydro là 800 NL, trên 1 L dầu nguyên liệu thô.)

Áp suất cấp hydro (khí): 0,8 MPa

Thời gian phản ứng liên tục: 24 giờ

Bước phản ứng thứ nhất

Tốc độ không gian thể tích theo giờ = 0,25 (tốc độ cấp dầu nguyên liệu thô, L/giờ/L chất xúc tác)

Nhiệt độ phản ứng: 400°C

Chất xúc tác: chất xúc tác trong đó 18 phần khối lượng của tổng số ruteni, niken, đồng, và molybden được hỗ trợ dựa trên 100 phần khối lượng zeolit; mỗi kim loại được bổ sung vào Zeolite 330 (viên 3 mm) do Tosoh Corporation sản xuất. Việc điều chế chất xúc tác được thực hiện bằng phương pháp ngâm theo phương pháp thông thường. Lượng chất xúc tác: 50 mL, chiều cao lớp xúc tác: 260 mm.

Bước phản ứng thứ hai

Tốc độ không gian thể tích theo giờ = 0,50 (tốc độ cấp dung dịch được cracking, L/giờ/ L chất xúc tác)

Nhiệt độ phản ứng: 280°C

Chất xúc tác: N102F (chất xúc tác trong đó niken được hỗ trợ cho silic dioxit chứa MgO), do JGC Catalyst and Chemicals Ltd. sản xuất; niken: 21 phần khối lượng, NiO + SiO + MgO + các thành phần khác: 79 phần khối lượng, viên 3 mm. Lượng chất xúc tác: 25 mL, chiều cao lớp xúc tác: 130 mm.

Ở đây, Bảng 1 tóm tắt các điều kiện chính của Ví dụ thử nghiệm 1 và Ví dụ 1.

Bảng 1		Ví dụ thử nghiệm 1	Ví dụ 1
Dầu nguyên liệu thô		Dầu đậu nành ăn được có sẵn trên thị trường	
Bước phản ứng thứ nhất	Chất xúc tác	Zeolit - Cu	Zeolit - Ru + Ni + Cu + Mo
	Áp suất cấp hydro	0,8 MPa	0,8 MPa
	Tốc độ không gian thể tích theo giờ	0,25/giờ	0,25/giờ
	Tỉ lệ lưu lượng	800 NL	800 NL
	Nhiệt độ phản ứng	370°C, 400°C, hoặc 430°C	400°C
Bước phản ứng thứ hai	Chất xúc tác		Silic dioxit chứa MgO – Ni
	Áp suất cấp hydro		0,8 MPa
	Tốc độ không gian thể tích theo giờ		0,50/giờ
	Tỉ lệ lưu lượng		800 NL
	Nhiệt độ phản ứng		280°C
Thời gian phản ứng		8 giờ	24 giờ

Các đánh giá sau đây được thực hiện đối với nhiên liệu hydrocarbon lỏng thu được thông qua bước phản ứng thứ hai.

Khi đánh giá về tính dễ chảy ở nhiệt độ thấp, điểm đông ($^{\circ}\text{C}$)

Khi đánh giá về độ bền oxy hóa, giá trị axit (mgKOH/g - mẫu) và giá trị iot ($\text{I}_2 \text{ g/100 g}$ - mẫu)

Phân tích sắc ký khí:

(C8 đến 14)/(C15 đến 20) % (nói cách khác, có nghĩa là tỷ lệ thành phần của sản phẩm tương đương dầu hỏa với sản phẩm tương đương dầu gazoin.)

Các mẫu tích hợp sau 24 giờ được phân tích. Các kết quả được đưa ra dưới đây.

Điểm đông: Được xác nhận là -20°C hoặc thấp hơn.

Giá trị axit: Được xác nhận là 0,1 hoặc nhỏ hơn (giá trị axit của dung dịch được cracking ở đầu ra của bước phản ứng thứ nhất: 3,30)

Giá trị iot: 7,7 (giá trị iot của dung dịch được cracking ở đầu ra của bước phản ứng thứ nhất: 27,9; giá trị iot của nguyên liệu thô: 126,3)

Tỷ lệ thành phần của dầu hỏa với dầu gazoin (C8 đến C14)/(C15 đến 20): 42%/58%

Từ kết quả thử nghiệm ở trên có thể thấy rằng nếu thực hiện quy trình chưng cất nhiên liệu hydrocacbon lỏng thu được thông qua bước phản ứng thứ hai, sản phẩm tương đương dầu hỏa và sản phẩm tương đương dầu gazoin có thể được thu gom theo tỷ lệ 4:6. Hơn nữa, tính dễ chảy ở nhiệt độ thấp và độ bền oxy hóa của nhiên liệu hydrocacbon lỏng thu được đủ thỏa mãn như một hỗn hợp của sản phẩm tương đương dầu hỏa và sản phẩm tương đương dầu gazoin.

Cụ thể, tính dễ chảy ở nhiệt độ thấp và độ bền oxy hóa như sau.

Đối với tính dễ chảy ở nhiệt độ thấp (điểm đông), điểm đông $-7,5^{\circ}\text{C}$ hoặc thấp hơn được khuyến nghị trong nhiên liệu diesel sinh học, để có thể được đánh giá là đủ đạt yêu cầu.

Đối với độ bền oxy hóa (giá trị axit), giá trị axit 0,1 hoặc nhỏ hơn thu được, ví dụ, giá trị này làm sáng tỏ tiêu chuẩn đối với dầu gazoin là 0,13. Đối với độ bền oxy hóa (giá trị iot), giá trị 7,7 thu được sau bước phản ứng thứ hai. Khi xem xét rằng hướng dẫn đối với nhiên liệu diesel của metyl este của axit béo là sản phẩm thông thường là 100 hoặc nhỏ hơn, giá trị này được cải thiện đáng kể.

Khả năng ứng dụng trong công nghiệp

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

Giải thích các chữ số

- 1 Đường dẫn
- 2 Bơm cấp chất lỏng
- 3 Đường dẫn
- 4 Bộ điều chỉnh lưu lượng khí hydro
- 5 Nhiệt kế
- 6 Nhiệt kế

- 7 Ống phản ứng hydrocracking
- 8 Lò nhiệt điện
- 9 Nhiệt kế
- 10 Nhiệt kế
- 11 Ống phản ứng hydro hóa
- 12 Lò nhiệt điện
- 13 Bình ngưng
- 14 Van điều chỉnh áp suất
- 15 Thiết bị phân tách khí- lỏng
- 16 Bình chứa phản ngưng (nước)
- 17 Bình chứa phản ngưng (hydrocacbon)
- S Lỗ mở lấy mẫu (thu gom mẫu ở đầu ra trong bước phản ứng

thứ nhất)

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất nhiên liệu hydrocacbon lỏng bao gồm bước phản ứng thứ nhất và bước phản ứng thứ hai được đưa ra dưới đây:

bước phản ứng thứ nhất: hydrocracking dầu nguyên liệu thô với sự có mặt của chất xúc tác phản ứng hydrocracking

ở áp suất cấp hydro từ 0,2 đến 0,95 MPa,

tốc độ không gian thể tích theo giờ của thể tích chất lỏng của dầu nguyên liệu thô từ 0,05/giờ đến 0,5/giờ, và

tỷ lệ giữa lưu lượng hydro với lưu lượng dầu nguyên liệu thô từ 100 đến 1000 NL hydro trên 1 L dầu nguyên liệu thô,

trong đó chất xúc tác phản ứng hydrocracking là chất xúc tác bao gồm một hoặc nhiều thành phần được chọn từ Nhóm 1 và/hoặc Nhóm 2 được đưa ra dưới đây:

Nhóm 1: chất xúc tác axit rắn bao gồm zeolit và/hoặc silic dioxit-nhôm oxit; và

Nhóm 2: chất xúc tác trong đó một hoặc nhiều thành phần kim loại được chọn từ nhóm bao gồm ruteni, niken, molybden, và đồng được hỗ trợ cho chất xúc tác axit rắn, để tạo ra dung dịch được cracking; và

bước phản ứng thứ hai: hydro hóa dung dịch được cracking với sự có mặt của chất xúc tác phản ứng hydro hóa, trong đó dung dịch được cracking được tạo ra bởi bước phản ứng thứ nhất,

ở áp suất cấp hydro từ 0,2 đến 0,8 MPa,

tốc độ không gian thể tích theo giờ của thể tích chất lỏng của dung dịch được cracking từ 0,2/giờ đến 5/giờ, và

tỷ lệ giữa lưu lượng hydro với lưu lượng dung dịch được cracking từ 100 đến 1000 NL hydro trên 1 L dung dịch được cracking,

trong đó chất xúc tác phản ứng hydro hóa là chất xúc tác bao gồm một hoặc nhiều thành phần được chọn từ Nhóm 3 và/hoặc Nhóm 4 được đưa ra dưới đây:

Nhóm 3: chất xúc tác axit rắn bao gồm silic dioxit, zeolit và/hoặc silic dioxit-nhôm oxit trong đó một hoặc nhiều thành phần kim loại được chọn từ nhóm bao gồm niken, paladi, và đồng được hỗ trợ; và

Nhóm 4: Silic dioxit chứa MgO trong đó một hoặc nhiều thành phần kim loại được chọn từ nhóm bao gồm niken, paladi, và đồng được hỗ trợ, để tạo ra nhiên liệu hydrocacbon lỏng.

2. Phương pháp sản xuất nhiên liệu hydrocacbon lỏng theo điểm 1, trong đó dầu nguyên liệu thô là một hoặc nhiều thành phần được chọn từ nhóm bao gồm dầu hạt cải, dầu hạt bông, dầu cọ, dầu dừa, dầu hướng dương, dầu đậu nành, dầu ngô, dầu gạo, dầu cọ dầu, dầu dừa, dầu Jatropha, dầu ô liu, dầu ăn thái, dầu sẫm màu, dầu động vật, chất béo và dầu từ rong biển và tảo, dầu chưng cất sinh khối, thành phần hydrocacbon trong dầu mỏ có số nguyên tử cacbon lớn hơn dầu gazoin, và các dầu thải khác nhau.

3. Phương pháp sản xuất nhiên liệu hydrocacbon lỏng theo điểm 1 hoặc 2, trong đó chất xúc tác axit rắn là một hoặc nhiều chất xúc tác axit rắn được chọn từ

nhóm bao gồm silic dioxit, silic dioxit-nhôm oxit, zeolit, silic dioxit-rizicon dioxit, nhôm oxit-rizicon dioxit, và titan dioxit.

4. Phương pháp sản xuất nhiên liệu hydrocacbon lỏng theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó chất xúc tác phản ứng hydrocracking hoặc chất xúc tác phản ứng hydro hóa bao gồm thêm kim loại được hỗ trợ thêm vào đó, trong đó kim loại là một hoặc nhiều thành phần được chọn từ nhóm bao gồm platin, iriđi, sắt, coban, reni, và magie.

5. Phương pháp sản xuất nhiên liệu hydrocacbon lỏng theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó nhiên liệu hydrocacbon lỏng có sự phân bố cacbon được kiểm soát tùy thuộc vào mục đích của nó, và có tính dễ chảy ở nhiệt độ thấp và độ bền oxy hóa.

6. Phương pháp sản xuất nhiên liệu hydrocacbon lỏng theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó nhiên liệu hydrocacbon lỏng là nhiên liệu hydrocacbon lỏng tương đương với xăng, nhiên liệu hydrocacbon lỏng tương đương với dầu hỏa, hoặc nhiên liệu hydrocacbon lỏng tương đương với dầu gazoin.

FIG. 1

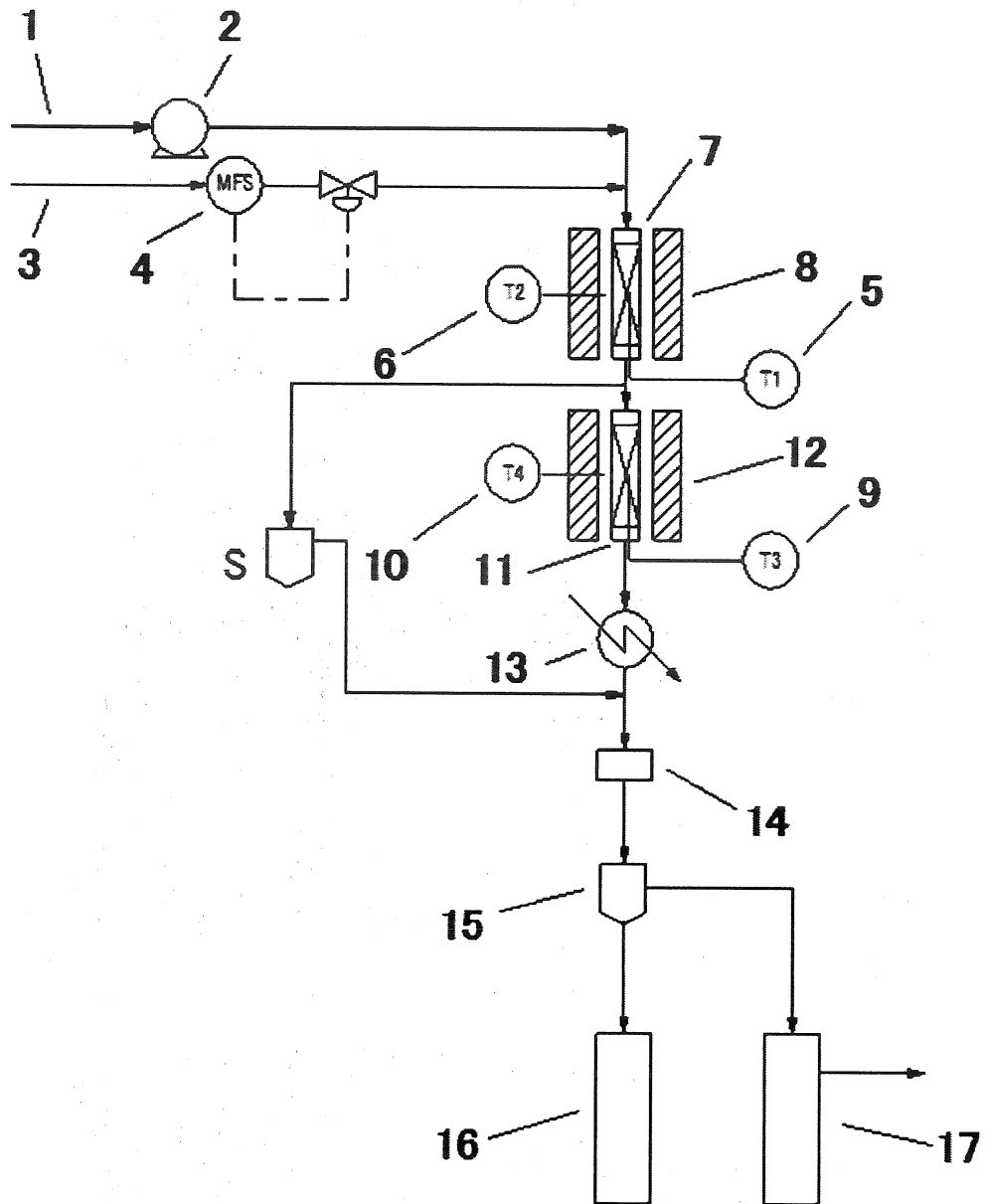


FIG. 2

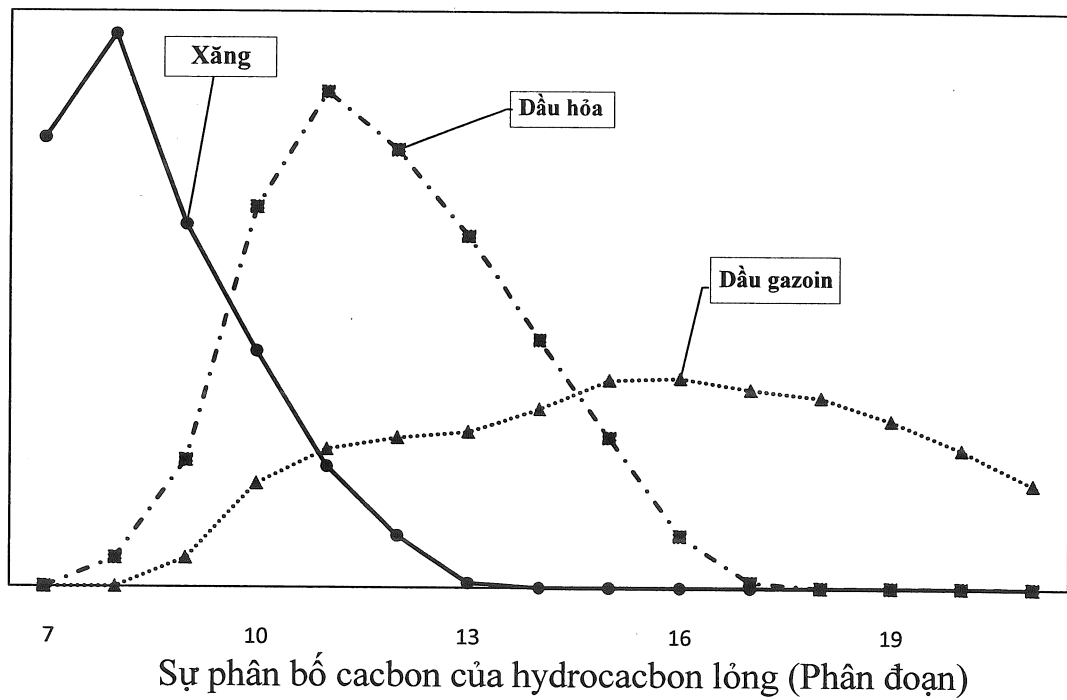


FIG. 3

