



(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)



1-0049810

(51)^{2020.01} C10G 69/04; C07C 11/06; C10G 67/04 (13) B

(21) 1-2022-01659

(22) 15/10/2020

(86) PCT/CN2020/121012 15/10/2020

(87) WO2021/078052 29/04/2021

(30) 201911014995.6 24/10/2019 CN

(45) 25/08/2025 449

(43) 25/08/2022 413A

(73) 1. China Petroleum & Chemical Corporation (CN)

22 Chaoyangmen North Street, Chaoyang District, Beijing 100728, China

2. Research Institute Of Petroleum Processing, Sinopec (CN)

18 Xueyuan Road, Haidian District, Beijing, 100083, China

(72) XU, Youhao (CN); BAI, Xuhui (CN); XIE, Xinyu (CN); CUI, Shouye (CN);
WANG, Xin (CN); ZUO, Yanfen (CN).

(74) Công ty TNHH Đại Tín và Liên Danh (DAITIN AND ASSOCIATES CO.,LTD)

(54) QUY TRÌNH SẢN XUẤT PROPYLEN VÀ DẦU NHIÊN LIỆU HÀNG HẢI

(21) 1-2022-01659

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất propylen và dầu nhiên liệu hàng hải, bao gồm các bước: cho dầu nguyên liệu nặng tiếp xúc với dung môi để quá trình phân tách xảy ra nhằm thu được dầu khử asphan và asphan khử dầu; cho dầu khử asphan và dầu nguyên liệu nhẹ tiếp xúc một cách ngẫu nhiên với chất xúc tác chuyển đổi xúc tác để phản ứng trong bể phản ứng chuyển đổi xúc tác trong điều kiện không có khí hydro để thu được sản phẩm phản ứng có chứa propylen; phân tách sản phẩm phản ứng thu được để thu nhận dầu chưng cất crackinh xúc tác; và đưa dầu chưng cất crackinh xúc tác vào khử lưu huỳnh bằng hydro để thu được dầu chưng cất đã hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp, trong đó dầu chưng cất đã hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp và/hoặc asphan khử dầu thích hợp để sử dụng làm thành phần dầu nhiên liệu. Quy trình theo sáng chế cho phép chuyển đổi các hydrocarbon bão hòa trong dầu nguyên liệu nặng thành propylen, loại bỏ việc sử dụng hydrocarbon bão hòa trong thành phần dầu nhiên liệu, từ đó mang lại lợi ích kinh tế và xã hội.

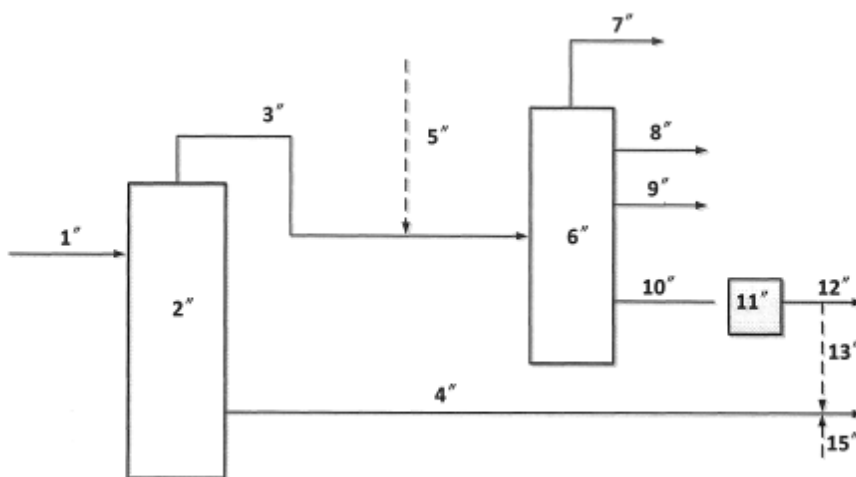


Fig.1

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến lĩnh vực chuyển đổi xúc tác các hydrocacbon dầu, và cụ thể hơn là đề cập đến quy trình sản xuất propylen và dầu nhiên liệu hàng hải trong đó quá trình chuyển đổi xúc tác để chuyển đổi dầu nguyên liệu nặng thành các olefin nhẹ và thành phần dầu nhiên liệu có hàm lượng lưu huỳnh thấp.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Với sự phát triển nhanh chóng của kinh tế xã hội, khái niệm bảo vệ môi trường bằng xử lý sau ô nhiễm được thay thế bằng khái niệm bảo vệ môi trường bằng ngăn không gây ô nhiễm ngay từ ban đầu. Vấn đề ô nhiễm môi trường ngày càng được quan tâm nhiều hơn, các quy định pháp luật tương ứng ngày càng khắt khe. Theo quy định từ Công ước quốc tế về ngăn ngừa ô nhiễm từ tàu biển của Tổ chức Hàng hải Quốc tế (IMO), kể từ ngày 1/1/2020, các tàu trên toàn thế giới phải sử dụng nhiên liệu hàng hải có hàm lượng lưu huỳnh không lớn hơn 0,5%. Theo dự đoán của BP, mức tiêu thụ nhiên liệu biển trên toàn cầu vào năm 2020 có thể đạt khoảng 3 trăm triệu tấn, và điều này sẽ mang lại thách thức rất lớn cho thị trường nhiên liệu toàn cầu và các doanh nghiệp chế biến xăng dầu lớn.

Trong khi đó, vấn đề dầu thô ngày càng trở nên nặng hơn và kém chất lượng hơn đã xảy ra trên toàn thế giới. Dự trữ dầu thô nặng ước tính chiếm khoảng 50% trữ lượng dầu thô có thể thu hồi trên thế giới sau năm 2020. Chênh lệch giá giữa dầu thô kém chất lượng và dầu thô chất lượng cao ngày càng tăng, và vấn đề làm thế nào để sử dụng và chế biến hiệu quả dầu nặng kém chất lượng để tạo ra các sản phẩm có giá trị cao, nâng cao sản lượng và sản xuất nhiên liệu biển có hàm lượng lưu huỳnh thấp đáp ứng yêu cầu bảo vệ môi trường cao hơn các yêu cầu đã trở thành một vấn đề cấp bách mà các nhà máy lọc dầu và các nhà cung cấp phải đối mặt, và một thách thức cũng đặt ra đối với công nghệ chế biến dầu thô truyền thống.

Sáng chế Trung Quốc số CN102746890A bộc lộ quy trình sản xuất nhiên liệu hàng hải, trong đó dầu nguyên liệu được giảm độ nhớt và phân đoạn để thu được thành phần có pha trộn đã giảm độ nhớt. Quy trình có thể làm giảm chi phí sản xuất nhiên liệu hàng hải. Quy trình bao gồm các bước: 1) giảm độ nhớt của thành phần dầu nặng; 2) phân đoạn sản

phẩm đã giảm độ nhớt và thu nhận phân đoạn có khoảng chưng cất cao; và 3) phối trộn phân đoạn có khoảng chưng cất cao với thành phần dầu nhẹ để thu được nhiên liệu hàng hải.

Do giá nhiên liệu hàng hải thấp hơn giá nhiên liệu dầu diesel cho xe cộ nên việc sản xuất nhiên liệu hàng hải ít mang lại lợi ích kinh tế. Vì vậy, sản xuất nhiên liệu hàng hải đồng thời tạo ra các sản phẩm có giá trị cao như propylen thông qua quá trình sản xuất olefin nhẹ với năng suất cao mà hướng trực tiếp vào đặc điểm thành phần của dầu nguyên liệu có ý nghĩa quan trọng.

Theo đó, trước tình hình giảm sút chất lượng dầu và yêu cầu nghiêm ngặt về bảo vệ môi trường trên thế giới, cần phải có một quy trình sản xuất propylen giá trị cao với năng suất cao đồng thời sản xuất các thành phần dầu nhiên liệu hàng hải để đáp ứng nhu cầu thị trường về dầu nhiên liệu có chất lượng cao và nâng cao lợi ích kinh tế cho các doanh nghiệp.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục tiêu của sáng chế là đề xuất quy trình sản xuất propylen và thành phần dầu nhiên liệu có hàm lượng lưu huỳnh thấp từ dầu nặng, từ đó cho phép chuyển đổi các hydrocacbon bão hòa trong dầu nguyên liệu nặng thành propylen, và chuyển đổi các chất thơm đa vòng có chứa cấu trúc lõi thơm thành thành phần dầu nhiên liệu, loại bỏ việc sử dụng các hydrocacbon bão hòa trong thành phần dầu nhiên liệu, từ đó mang lại lợi ích kinh tế và xã hội.

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

(1) cho dầu nguyên liệu nặng tiếp xúc với dung môi để quá trình phân tách xảy ra nhằm thu được dầu khử asphan và asphan khử dầu;

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

(3) phân tách sản phẩm phản ứng trong bước (2) để thu được dầu chưng cất crackinh xúc tác, trong đó dầu chưng cất crackinh xúc tác có điểm sôi ban đầu trên 200°C, điểm sôi cuối cùng là dưới 550°C, và hàm lượng hydro không vượt quá 12,0% theo khối lượng; và

(4) đưa dầu chưng cất crackinh xúc tác vào khử lưu huỳnh bằng hydro (hydrodesulfurization) để thu được dầu chưng cất hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp,

trong đó dầu chưng cất hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp và/hoặc asphan khử dầu thích hợp để sử dụng làm thành phần dầu nhiên liệu,

trong đó chất xúc tác dùng trong quá trình chuyển đổi xúc tác ở bước (2) bao gồm zeolit chiếm khoảng 1-50% theo khối lượng, oxit vô cơ chiếm khoảng 5-99% theo khối lượng và đất sét chiếm khoảng 0-70% theo khối lượng trong tổng số khối lượng chất xúc tác,

các điều kiện phản ứng trong bước (2) bao gồm: nhiệt độ phản ứng là khoảng 460-750°C, và tốt hơn là khoảng 480-700°C; tốc độ không gian khối lượng mỗi giờ là 10-100 h⁻¹, tốt hơn là khoảng 30-100 h⁻¹, hoặc thời gian phản ứng là khoảng 1-10 giây, tốt hơn là khoảng 2-8 giây; và tỷ lệ theo khối lượng giữa chất xúc tác và dầu là khoảng 4-20, tốt hơn là khoảng 5-12.

Trong quy trình theo sáng chế, các asphalten và nhựa (resin) được phân tách từ dầu nguyên liệu nặng nhờ quá trình khử asphan bằng dung môi, sau đó asphan khử dầu có thể được sử dụng làm thành phần dầu nhiên liệu, và dầu khử asphan được sử dụng làm nguyên liệu cho quá trình crackinh xúc tác có chọn lọc, từ đó có thể thu được mức tối đa propylen và dầu chưng cất crackinh xúc tác có chứa các chất thơm đa vòng với chuỗi bên ngắn. Dầu chưng cất crackinh xúc tác có thể được sử dụng làm thành phần dầu nhiên liệu một cách độc lập hoặc được sử dụng trong hỗn hợp với asphan khử dầu hoặc dầu khử asphan nặng. Bằng cách sử dụng quy trình theo sáng chế, dầu nguyên liệu nặng có thể được chuyển đổi thành propylen, butylen và thành phần dầu nhiên liệu, với việc giảm đáng kể lượng khí khô và cốc, và từ đó có thể sử dụng hiệu quả các nguồn tài nguyên dầu mỏ.

Đặc biệt, so với các kỹ thuật đã biết, quy trình theo sáng chế có ít nhất một trong các ưu điểm sau:

1. Có thể tạo ra một lượng lớn sản phẩm giá trị cao, tức là propylen từ dầu nguyên liệu nặng cùng với thành phần dầu nhiên liệu. bằng cách sử dụng quy trình theo sáng chế, có thể tạo ra khoảng 5-20% theo khối lượng propylen và 30-80% theo khối lượng thành phần dầu nhiên liệu so với khối lượng của dầu nguyên liệu (dầu nguyên liệu nặng + dầu nguyên liệu nhẹ), và qua đó có thể thu được nhiều hơn lợi ích về kinh tế so với việc sử dụng dầu nguyên liệu một cách đơn giản để phối trộn các loại dầu nhiên liệu;

2. Làm tăng lên đáng kể trong sản xuất các sản phẩm có giá trị cao như propylen và tương tự, đồng thời giảm đáng kể lượng khí khô và cốc được tạo thành;

3. Năng suất chất lỏng tổng số có thể được tăng lên đáng kể, đồng thời về cơ bản không xả dầu bùn thải ra ngoài, nhờ đó có thể nâng cao hiệu quả sử dụng các nguồn tài nguyên dầu mỏ;

4. Bộ phận chuyển đổi xúc tác được tích hợp bởi bộ phận khử asphan bằng dung môi, và các đặc tính của dầu chung cất crackinh xúc tác thu được từ bộ phận chuyển đổi xúc tác có thể được thay đổi bằng cách điều chỉnh dung môi sử dụng trong bộ phận khử asphan bằng dung môi và lượng dầu nguyên liệu sáng sử dụng, nhờ đó quy trình này có thể thích ứng với các lượng dầu nguyên liệu nặng và thành phần dầu nhiên liệu khác nhau.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Các hình vẽ sau đây được sử dụng để làm hiểu rõ sáng chế và không nhằm giới hạn phạm vi của sáng chế. Sáng chế được bộc lộ một cách rõ ràng thông qua các phương án thực hiện cùng với các hình vẽ kèm theo. Trong các hình vẽ:

Fig.1 là lưu đồ minh họa phương án thực hiện ưu tiên của quy trình theo sáng chế;

Fig.2 là lưu đồ minh họa phương án thực hiện ưu tiên khác của quy trình theo sáng chế;

Fig.3 là sơ đồ minh họa phương án thực hiện ưu tiên của bộ phận khử asphan bằng dung môi theo sáng chế;

Fig.4 là sơ đồ minh họa phương án thực hiện ưu tiên của bộ phận chuyển đổi xúc tác theo sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

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

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

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

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

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

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

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

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

Như đã mô tả ở trên, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất propylen và thành phần dầu nhiên liệu. Quy trình bao gồm các bước:

(1) cho dầu nguyên liệu nặng tiếp xúc với dung môi để quá trình phân tách xảy ra nhằm thu được dầu khử asphan và asphan khử dầu;

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

(3) phân tách sản phẩm từ bước (2) để thu được dầu chưng cất crackinh xúc tác và khí hóa lỏng bao gồm propylen và xăng; và

(4) đưa dầu chưng cất crackinh xúc tác vào khử lưu huỳnh bằng hydro để thu được dầu chưng cất đã hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp;

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

Theo sáng chế, bước (1) là bước khử asphan bằng dung môi. Bước này có thể được thực hiện trong một hoặc hai giai đoạn. Trong một phương án thực hiện ưu tiên của sáng chế, bước (1) được thực hiện trong hai giai đoạn để thu được dầu khử asphan nhẹ, dầu khử asphan nặng và asphan khử dầu, trong đó dầu khử asphan nhẹ được sử dụng làm dầu nguyên liệu cho phản ứng chuyển đổi xúc tác trong bước (2), dầu khử asphan nặng được sử dụng làm thành phần dầu nhiên liệu hoặc cho các mục đích khác, và asphan khử dầu có thể được sử dụng để làm thành phần dầu nhiên liệu hoặc làm nhựa đường asphan tùy thuộc vào hàm lượng lưu huỳnh của nó.

Theo sáng chế, dầu nguyên liệu nặng được sử dụng trong bước (1) có thể là bất kỳ loại dầu nặng nào thích hợp để sử dụng trong quá trình chuyển đổi xúc tác, và có thể được chọn từ nhóm bao gồm, chẳng hạn như cặn chân không, cặn khí quyển chất lượng thấp, dầu nặng hydro hóa, hoặc hỗn hợp của chúng.

Theo sáng chế, dung môi được sử dụng trong bước (1) có thể là bất kỳ dung môi nào mà thích hợp để sử dụng cho quá trình khử asphan của dầu nặng bằng dung môi, và có thể được chọn từ nhóm bao gồm, chẳng hạn như các ankan thấp như propan, butan, petan, và tương tự hoặc hỗn hợp của chúng, và dung môi khử asphan có thể được chọn dựa theo các đặc tính của dầu chưng cất crackinh xúc tác được thu từ bộ phận chuyển đổi xúc tác.

Trong một phương án thực hiện ưu tiên của sáng chế, các điều kiện khử asphan bằng dung môi trong bước (1) có thể bao gồm: nhiệt độ khoảng 10-200°C, tốt hơn là khoảng 20-180°C, áp suất khoảng 1,0-15,0 MPa, tốt hơn là khoảng 2,0-10,0 MPa; tỷ lệ khối lượng giữa dung môi và dầu nguyên liệu nặng (hay gọi ngắn gọn là “tỷ lệ dung môi”) là khoảng 1-20, và tốt hơn là khoảng 3-10.

Theo sáng chế, dầu nguyên liệu nhẹ được sử dụng trong bước (2) có thể được chọn từ nhóm bao gồm các hydrocacbon dầu mỏ, các loại dầu khoáng khác hoặc hỗn hợp của chúng, trong đó hydrocacbon dầu mỏ có thể được chọn từ nhóm bao gồm dầu nhớt từ quá

trình chưng cất chân không, dầu nhớt từ quá trình chưng cất khí quyển, dầu nhớt từ cốc dầu mỏ, cặn chất lượng cao, dầu nặng hydro hóa chất lượng cao, hoặc bất kỳ hỗn hợp nào của chúng, dầu khoáng khác có thể được chọn từ nhóm bao gồm dầu than đá hóa lỏng, dầu cát dầu, dầu đá phiến hoặc hỗn hợp của chúng, trong đó “cặn chất lượng cao” và “dầu nặng hydro hóa chất lượng cao” là cặn và dầu nặng hydro hóa có hàm lượng hydro là 11,2% hoặc hơn, và tốt hơn là 12,0% hoặc hơn, và tốt hơn nữa là 12,5% hoặc hơn.

Theo sáng chế, tháp phản ứng chuyển đổi xúc tác được sử dụng trong bước (2) có thể được chọn từ các kiểu tháp chưng cất tầng sôi khác nhau, chẳng hạn như tháp chưng cất tầng sôi đơn, tháp kết hợp bao gồm nhiều tháp tầng sôi nối tiếp nhau hoặc nối song song nhau. Trong các phương án thực hiện ưu tiên của sáng chế, tháp chưng cất tầng sôi có thể là tháp thẳng đứng có đường kính không đổi hoặc là các tháp tầng sôi khác nhau có đường kính thay đổi, chẳng hạn như tháp chưng cất được bộc lộ trong sáng chế Trung Quốc số CN 1078094C.

Theo sáng chế, chất xúc tác dùng trong quá trình chuyển đổi xúc tác ở bước (2) có thể bao gồm zeolit chiếm khoảng 1-50% theo khối lượng, oxit vô cơ chiếm khoảng 5-99% theo khối lượng và đất sét chiếm khoảng 0-70% theo khối lượng trong tổng số khối lượng chất xúc tác. Tốt hơn là, chất xúc tác có thể bao gồm khoảng 5-45% theo khối lượng zeolit, tốt hơn là khoảng 10-40% zeolit, khoảng 5-80% theo khối lượng oxit vô cơ và khoảng 10-70% theo khối lượng đất sét.

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

Theo sáng chế, bước (2) được thực hiện trong các điều kiện hữu hiệu, trong đó “các điều kiện hữu hiệu” là các điều kiện cho phép nguyên liệu phản ứng trải qua phản ứng chuyển đổi xúc tác để thu nhận được sản phẩm phản ứng bao gồm propylen và dầu chưng cất crackinh xúc tác, tốt hơn là có chứa khoảng 8-25% theo khối lượng propylen và khoảng 15-50% theo khối lượng dầu chưng cất crackinh xúc tác trên tổng khối lượng nguyên liệu phản ứng (tức là dầu khử asphan cộng với dầu nguyên liệu nhẹ bất kỳ). Trong phương án thực hiện ưu tiên của sáng chế, các điều kiện phản ứng ở bước (2) bao gồm: nhiệt độ phản ứng là khoảng 460-750°C, tốt hơn là khoảng 480-700°C, tốt hơn nữa là khoảng 480-600°C, và tốt nhất là khoảng 500-560°C; tốc độ không gian khối lượng mỗi giờ (weight hourly space velocity - WHSV) (chẳng hạn như trong tầng đặc, tầng nhanh, vv...) là khoảng 5-100 h⁻¹, tốt hơn là khoảng 10-70 h⁻¹, tốt hơn nữa là khoảng 15-50 h⁻¹, tốt nhất là khoảng 18-40 h⁻¹, hoặc thời gian phản ứng (chẳng hạn như trong tháp phản ứng thẳng đứng) là khoảng 1-10 giây, tốt hơn là khoảng 2-8 giây, tốt hơn nữa là khoảng 2,5-8 giây, và tốt nhất là khoảng 3-8 giây; tỷ lệ khối lượng giữa chất xúc tác và dầu nguyên liệu trong phản ứng chuyển đổi xúc tác (hoặc gọi là tỷ lệ khối lượng chất xúc tác-dầu nguyên liệu) là khoảng 4-20, tốt hơn là khoảng 5-12, là tốt hơn nữa là khoảng 5-9.

Trong phương án thực hiện ưu tiên của sáng chế, bước (2) được tiến hành sao cho sản phẩm phản ứng thu được có tỷ lệ khối lượng propylen/propan không nhỏ hơn khoảng 4, tốt hơn là không nhỏ hơn khoảng 6, và tốt hơn nữa là không nhỏ hơn khoảng 8; và/hoặc tỷ lệ khối lượng isobuten/isobutan không nhỏ hơn khoảng 1, tốt hơn là không nhỏ hơn khoảng 1,5, và tốt hơn nữa là không nhỏ hơn khoảng 1,8.

Trong phương án thực hiện ưu tiên của sáng chế, bước (2) được tiến hành sao cho năng suất của dầu chưng cất crackinh xúc tác trong sản phẩm thu được, tức là tỷ lệ khối lượng của dầu chưng cất crackinh xúc tác trên khối lượng dầu nguyên liệu dùng cho phản ứng chuyển đổi xúc tác (tức là dầu khử asphan và có thể có dầu nguyên liệu nhẹ), không ít hơn 20%, tốt hơn là không ít hơn 30% và không vượt quá 50%.

Như hiểu biết của những người có hiểu biết trung bình trong cùng lĩnh vực kỹ thuật, tỷ lệ chuyển hóa của dầu nguyên liệu trong quá trình chuyển đổi xúc tác thường được biểu thị bằng tổng năng suất của khí, xăng và cốc. Trong quy trình của sáng chế, sản phẩm cuối cùng của quá trình chuyển đổi xúc tác chỉ bao gồm khí khô, khí hóa lỏng, xăng, dầu chưng cất crackinh xúc tác và cốc. Do đó, trong sáng chế, tỷ lệ chuyển đổi của dầu nguyên liệu

về cơ bản là bằng 100% trừ đi năng suất của dầu chưng cất crackinh xúc tác. Đổi lại, tỷ lệ chuyển đổi của quá trình chuyển đổi xúc tác theo sáng chế được kiểm soát ở mức không vượt quá khoảng 85%, tốt hơn là không vượt quá khoảng 80%, và tốt hơn nữa là không vượt quá khoảng 70% và không dưới khoảng 50%.

Trong một phương án thực hiện ưu tiên của sáng chế, quy trình bao gồm thêm bước phân tách sản phẩm phản ứng của bước (2) từ chất xúc tác đã qua sử dụng, trong đó chất xúc tác đã qua sử dụng được tái chế đến tháp phản ứng sau quá trình loại bỏ và tái chế bằng cách đốt cốc, và trong đó sản phẩm phản ứng được phân tách bao gồm propylen, xăng và dầu chưng cất crackinh xúc tác. Các phương pháp dùng để phân tách các vật liệu như propylen từ sản phẩm phản ứng là phương pháp thông thường mà những người có hiểu biết trung bình trong cùng lĩnh vực kỹ thuật biết, và các phương pháp để khử asphan trong dầu nguyên liệu bằng dung môi cũng là những phương pháp đã biết, và do vậy sẽ không được mô tả chi tiết ở đây.

Theo sáng chế, dầu chưng cất crackinh xúc tác thu được trong bước (3) có điểm sôi bắt đầu không dưới khoảng 200°C, và điểm sôi kết thúc không vượt quá khoảng 550°C, và hàm lượng hydro không vượt quá khoảng 12,0 % theo khối lượng. Tốt hơn là, dầu chưng cất crackinh xúc tác trong bước (3) có điểm sôi bắt đầu không dưới khoảng 250°C, và điểm sôi kết thúc không vượt quá khoảng 520°C, tốt hơn là không vượt quá 500°C, và hàm lượng hydro không vượt quá khoảng 11,0 % theo khối lượng.

Theo sáng chế, thành phần dầu nhiên liệu có thể được tạo thành bằng cách phối trộn tùy ý dầu chưng cất crackinh xúc tác đã khử lưu huỳnh bằng hydro với asphan khử dầu hoặc dầu khử asphan nặng thu được trong bộ phận khử asphan bằng dung môi.

Theo sáng chế, tốt hơn là, chất xúc tác được sử dụng trong bước khử lưu huỳnh bằng hydro (4) là chất xúc tác bao gồm kim loại nhóm VIB và/hoặc kim loại nhóm VIII được đỡ trên chất mang là nhôm và/hoặc chất mang silic-nhôm vô định hình. Tốt hơn nữa là, chất xúc tác được sử dụng trong bước xử lý với hydro (4) bao gồm khoảng 0-10,0% theo khối lượng chất phụ gia, khoảng 1-40,0% theo khối lượng ít nhất một kim loại nhóm VIII (tính theo khối lượng của oxit kim loại), và khoảng 1-50,0% ít nhất một kim loại nhóm VIB (tính theo khối lượng của oxit kim loại) với lượng vừa đủ chất mang được chọn từ nhóm bao gồm nhôm và silic-nhôm vô định hình, trong đó chất phụ gia bao gồm các

nguyên tố phi kim được chọn từ nhóm bao gồm flo, phospho, các nguyên tố kim loại được chọn từ nhóm gồm titan, platin hoặc kết hợp của chúng. Chẳng hạn như, chất phụ gia có thể là chất bổ trợ có chứa phospho hoặc chất bổ trợ có chứa flo, chẳng hạn như amoni florua. Kim loại nhóm VIB tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm molybden, tungsten hoặc kết hợp của chúng, và kim loại nhóm VIII tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm niken, coban hoặc kết hợp của chúng.

Trong phương án thực hiện ưu tiên của sáng chế, các điều kiện của bước khử lưu huỳnh bằng hydro (4) bao gồm: áp suất phản ứng là khoảng 2,0-24,0 MPa, tốt hơn là khoảng 3,0-15,0 MPa, nhiệt độ phản ứng là khoảng 200-500°C, và tốt hơn là khoảng 300-400°C, tỷ lệ thể tích giữa hydro và dầu là khoảng 50-5000 N³/m³, và tốt hơn là khoảng 20-2000 N³/m³, và tốc độ không gian thể tích mỗi giờ là khoảng 0,1-30,0 h⁻¹, và tốt hơn là khoảng 0,2-10,0 h⁻¹.

Trong một phương án thực hiện ưu tiên của sáng chế, dầu chưng cất hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp thu được trong bước (4) thông qua quá trình khử lưu huỳnh bằng hydro dầu chưng cất crackinh xúc tác có hàm lượng lưu huỳnh không vượt quá khoảng 0,1%, và tốt hơn là không vượt quá 0,05%.

Trong một phương án thực hiện ưu tiên, quy trình theo sáng chế bao gồm các bước sau:

(1) cho dầu nguyên liệu nặng tiếp xúc với dung môi trong bộ phận khử asphan bằng dung môi một giai đoạn để quá trình phân tách xảy ra nhằm thu được dầu khử asphan và asphan khử dầu;

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

(3) phân tách sản phẩm phản ứng thu được từ bước (2) để thu nhận khí khô, khí hóa lỏng bao gồm propylen, xăng và dầu chưng cất crackinh xúc tác, trong đó khí hóa lỏng có thể được phân tách thêm để thu nhận propylen, propan và các hydrocacbon C₄; và

(4) đưa dầu chưng cất crackinh xúc tác vào khử lưu huỳnh bằng hydro để thu được dầu chưng cất đã hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp;

trong đó dầu chưng cất hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp có thể được sử dụng độc lập để làm thành phần dầu nhiên liệu hoặc được phối trộn với asphan khử dầu để làm thành phần dầu nhiên liệu;

tốt hơn là, dầu chưng cất hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp được phối trộn với asphan khử dầu để tạo thành thành phần dầu nhiên liệu hoặc sản phẩm dầu nhiên liệu.

Trong một phương án thực hiện ưu tiên khác, quy trình theo sáng chế bao gồm các bước sau:

(1) cho dầu nguyên liệu nặng tiếp xúc với dung môi trong bộ phận khử asphan hai giai đoạn để quá trình phân tách xảy ra nhằm thu được dầu khử asphan nhẹ, dầu khử asphan nặng và asphan khử dầu;

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

(3) phân tách sản phẩm phản ứng thu được từ bước (2) để thu nhận khí khô, khí hóa lỏng bao gồm propylen, xăng và dầu chưng cất crackinh xúc tác, trong đó khí hóa lỏng có thể được phân tách thêm để thu nhận propylen, propan và các hydrocacbon C4; và

(4) đưa dầu chưng cất crackinh xúc tác vào khử lưu huỳnh bằng hydro để thu được dầu chưng cất đã hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp;

trong đó dầu chưng cất hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp có thể được sử dụng độc lập để làm thành phần dầu nhiên liệu hoặc được phối trộn với dầu khử asphan nặng hoặc asphan khử dầu để làm thành phần dầu nhiên liệu;

tốt hơn là, dầu chưng cất hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp được phối trộn với dầu khử asphan nặng để làm thành phần dầu nhiên liệu hoặc sản phẩm dầu nhiên liệu.

Phương án thực hiện ưu tiên của quy trình theo sáng chế sẽ được mô tả dưới đây cùng với các hình vẽ kèm theo.

Trong một phương án thực hiện ưu tiên của sáng chế, như thể hiện trên Fig.1, dầu nguyên liệu nặng được nạp thông qua đường ống 1" vào trong bộ phận khử asphan bằng

dung môi một giai đoạn 2" và tiếp xúc với dung môi (không được thể hiện) để phân tách và thu được dầu khử asphan và asphan khử dầu. Asphan khử dầu được xả ra thông qua đường ống 4" và dung môi được tái chế (không được thể hiện). Dầu khử asphan được đưa đến bộ phận chuyển đổi xúc tác 6" thông qua đường ống 3", sau đó được phối trộn với dầu nguyên liệu nhẹ được đưa vào từ đường ống 5" để tiếp xúc với chất xúc tác cho chuyển đổi xúc tác và phản ứng xảy ra. Sau khi phân tách các sản phẩm chuyển đổi xúc tác, khí khô thu được được xả ra thông qua đường ống 7"; khí hóa lỏng được rút ra thông qua đường ống 8" và có thể được phân tách tiếp thành propylen, propan và các hydrocacbon C4; xăng thu được được xả ra qua đường ống 9", dầu chưng cất crackinh xúc tác được rút ra thông qua đường ống 10" và được đưa đi xử lý khử lưu huỳnh bằng hydro trong bộ phận khử lưu huỳnh bằng hydro 11". Dầu chưng cất crackinh xúc tác hydro hóa được rút ra dưới dạng thành phần dầu nhiên liệu thông qua đường ống 12" hoặc được phối trộn với asphan khử dầu từ đường ống 4" thông qua đường ống 13" hoặc được phối trộn với dầu chưng cất nhẹ từ đường ống 15" để thành thành phần dầu nhiên liệu hoặc sản phẩm dầu nhiên liệu.

Trong một phương án thực hiện ưu tiên khác của sáng chế, như thể hiện trên Fig.2, dầu nguyên liệu nặng được nạp thông qua đường ống 1" vào trong bộ phận khử asphan bằng dung môi hai giai đoạn 2" (sơ đồ quy trình của quá trình khử asphan bằng dung môi hai giai đoạn được minh họa trên Fig.3) và tiếp xúc với dung môi (không được thể hiện) để phân tách và thu được dầu khử asphan nhẹ, dầu khử asphan nặng và asphan khử dầu. Dầu khử asphan nặng và asphan khử dầu được xả tương ứng thông qua đường ống 14" và 4" và dung môi được tái chế (không được thể hiện). Dầu khử asphan nhẹ được đưa đến bộ phận chuyển đổi xúc tác 6" thông qua đường ống 3", sau đó được phối trộn với dầu nguyên liệu nhẹ được đưa vào từ đường ống 5" để tiếp xúc với chất xúc tác cho chuyển đổi xúc tác và phản ứng xảy ra. Sau khi phân tách các sản phẩm chuyển đổi xúc tác, khí khô thu được được xả ra thông qua đường ống 7"; khí hóa lỏng được rút ra thông qua đường ống 8" và có thể được phân tách tiếp thành propylen, propan và các hydrocacbon C4; xăng thu được được xả ra qua đường ống 9", và dầu chưng cất crackinh xúc tác được rút ra thông qua đường ống 10" và được đưa đi xử lý khử lưu huỳnh bằng hydro trong bộ phận khử lưu huỳnh bằng hydro 11". Dầu chưng cất crackinh xúc tác hydro hóa được rút ra dưới dạng thành phần dầu nhiên liệu thông qua đường ống 12" hoặc được phối trộn với dầu khử asphan nặng từ đường ống 14" thông qua đường ống 13" để thành thành phần dầu nhiên liệu hoặc sản phẩm dầu nhiên liệu.

Fig.3 là hình minh họa quá trình khử asphan bằng dung môi hai giai đoạn, trong đó dầu nguyên liệu được nạp vào trong tháp tách chiết I của bộ phận khử asphan thông qua đường ống 1' và được tiếp xúc với dung môi từ đường ống 2' để phân tách nhằm thu được dầu khử asphan và asphan khử dầu có chứa dung môi. Asphan khử dầu có chứa dung môi được đưa vào thiết bị làm bay hơi asphan thông qua đường ống 5' để phân tách dung môi, và asphan khử dầu thu được được xả qua đường ống 11', và dung môi được xả qua đường ống 8'. Dầu khử asphan được đưa đến tháp tách chiết II thông qua đường ống 3' để tiếp xúc với dung môi từ đường ống 4' để phân tách nhằm thu được dầu khử asphan nhẹ và dầu khử asphan nặng. Dầu khử asphan nhẹ được đưa đến thiết bị làm bay hơi dầu nhẹ thông qua đường ống 6' để phân tách dung môi, và dung môi được xả ra thông qua đường ống 8', dầu khử asphan nhẹ được xả qua đường ống 9', dầu khử asphan nặng được đưa đến thiết bị làm bay hơi dầu nặng thông qua đường ống 7' để phân tách, và dung môi được xả ra qua đường ống 8', dầu khử asphan nặng được xả qua đường ống 10'.

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

trong bộ tái sinh thông qua đường ống 14 để đốt cháy lượng cốc lắng đọng trên chất xúc tác đã qua sử dụng, nhờ đó các chất xúc tác đã qua sử dụng không hoạt động được tái sinh. Khí thải được xả ra thông qua đường ống 15. Chất xúc tác tái sinh được tái chế đến tháp phản ứng tầng sôi có đường kính thay đổi 2 thông qua các đường ống nghiêng dẫn chất xúc tác tái sinh 16 để tái sử dụng.

Khí dầu mỏ đi qua bộ phận phân đoạn tiếp theo 18 thông qua đường ống dẫn khí dầu chính 17, và sau khi phân tách, khí khô thu nhận được xả ra qua đường ống 19; khí hóa lỏng được xả qua đường ống 20 và được phân tách thành propylen, propan và các hydrocacbon C4 trong bộ phận phân tách khí 25, và propylen, propan và các hydrocacbon C4 được xả ra tương ứng thông qua các đường ống 26, 27, và 28; xăng được xả ra qua đường ống 21; phân đoạn dầu tuần hoàn nhẹ có khoảng chưng cất là 200-250°C được rút qua đường ống 22 và sau đó được tuần hoàn đến phần giữa ở phía trên vùng phản ứng thứ nhất 8 trong tháp phản ứng tầng sôi có đường kính thay đổi 2 thông qua đường ống 31 cùng với hơi nước được phun mù từ đường ống 32, dầu cặn (slurry oil) được rút ra thông qua đường ống 24 và được tuần hoàn đến vùng phản ứng thứ nhất 8 của tháp phản ứng tầng sôi có đường kính thay đổi 2 (có thể được đưa vào trong vùng phản ứng thứ nhất 8 cùng với dầu nguyên liệu từ đường ống 3 thông qua vòi phun dầu nguyên liệu) để tinh chế nhằm thu hồi các hạt mịn của chất xúc tác; dầu chưng cất crackinh xúc tác được đưa qua bộ phận xử lý hydro 29 thông qua đường ống 23, và dầu chưng cất hydro hóa thu được sau khi xử lý với hydro được rút ra thông qua đường ống 30 cùng với dầu khử asphan nặng từ đường ống 10' để làm thành phần phối trộn cho nhiên liệu hàng hải. Khoảng chưng cất và sơ đồ quy trình của mỗi phân đoạn có thể được điều chỉnh tùy theo nhu cầu thực tế của nhà máy lọc dầu. Chẳng hạn như, xăng có thể được phân tách để thu nhận được phân đoạn xăng nhẹ, và phân đoạn xăng nhẹ có thể được tuần hoàn đến vùng phản ứng thứ hai 9 của tháp phản ứng tầng sôi có đường kính thay đổi 2 thông qua đường ống 6 cùng với hơi nước dạng phun mù từ đường ống 5 để tinh chế nhằm tăng sản lượng propylen.

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

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

(1) cho dầu nguyên liệu nặng tiếp xúc với dung môi để quá trình phân tách xảy ra nhằm thu được dầu khử asphan và asphan khử dầu;

(2) nạp dầu khử asphan và có thể là dầu nguyên liệu nhẹ làm dầu nguyên liệu chuyển đổi xúc tác vào trong tháp chuyển đổi xúc tác để tiếp xúc với chất xúc tác chuyển đổi xúc tác, từ đó phản ứng xảy ra và thu được khí hóa lỏng bao gồm propylen, xăng và dầu chung cất crackinh xúc tác.

(3) đưa dầu chung cất crackinh xúc tác vào khử lưu huỳnh bằng hydro để thu được dầu chung cất đã hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp;

trong đó dầu chung cất đã hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp và/hoặc asphan khử dầu được sử dụng làm thành phần dầu nhiên liệu.

2. Quy trình theo mục 1, trong đó dầu nguyên liệu nặng được chọn từ nhóm bao gồm cặn chân không, cặn khí quyển chất lượng thấp, dầu nặng hydro hóa hoặc hỗn hợp của chúng.

3. Quy trình theo mục 1, trong đó dung môi được chọn từ nhóm ankan thấp hoặc hỗn hợp của chúng, và trong đó ankan thấp được chọn từ nhóm bao gồm propan, butan, pentan hoặc hỗn hợp của chúng.

4. Quy trình theo mục 1, trong đó bước (1) được thực hiện ở nhiệt độ hoạt động là 10-200°C, tốt hơn là ở 20-180°C, áp suất hoạt động là 1,0-15,0 MPa, tốt hơn là 2,0-10,0 MPa, và tỷ lệ khối lượng giữa dung môi và dầu nguyên liệu là 1-2, tốt hơn là 3-10.

5. Quy trình theo mục 1, trong đó dầu nguyên liệu nhẹ được sử dụng trong bước (2) được chọn từ nhóm bao gồm các hydrocacbon dầu mỏ và/hoặc các loại dầu khoáng khác, trong đó hydrocacbon dầu mỏ được chọn từ nhóm bao gồm dầu nhớt chung cất trong chân không, dầu nhớt chung cất trong khí quyển, dầu nhớt từ cốc, cặn chất lượng cao, dầu nặng hydro hóa chất lượng cao, hoặc hỗn hợp của chúng, và dầu khoáng khác được chọn từ nhóm bao gồm dầu than đá hóa lỏng, dầu cát dầu, dầu đá phiến hoặc hỗn hợp của chúng.

6. Quy trình theo mục 1, trong đó trong bước (2), tháp phản ứng được chọn từ nhóm bao gồm tháp phản ứng ống đứng, tháp tầng sôi có tốc độ tuyến tính không đổi, tháp tầng sôi có đường kính không đổi, tháp nạp liệu hướng lên, tháp nạp liệu hướng xuống, hoặc

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

7. Quy trình theo mục 1, trong đó chất xúc tác chuyển đổi xúc tác được sử dụng trong bước (2) bao gồm zeolit chiếm 1-50% theo khối lượng, oxit vô cơ chiếm 5-99% khối lượng và đất sét chiếm 0-70% khối lượng trên tổng khối lượng chất xúc tác, trong đó zeolit là zeolit có kích thước lỗ trung bình (mesoporous zeolit) và có thể có zeolit có kích thước lỗ lớn, trong đó zeolit có kích thước lỗ trung bình chiếm 51-100% theo khối lượng trên tổng khối lượng zeolit, zeolit có kích thước lỗ trung bình có tỷ lệ silic-nhôm lớn hơn 50, tốt hơn là lớn hơn 80, và zeolit có kích thước lỗ lớn chiếm 0-49% tổng khối lượng của zeolit.

8. Quy trình theo mục 1, trong đó các điều kiện cho chuyển đổi xúc tác trong bước (2) bao gồm: nhiệt độ phản ứng là 10-750°C, tốt hơn là ở 480-700°C, tốc độ không gian khối lượng mỗi giờ là 10-100 h⁻¹, tốt hơn là 30-80 h⁻¹, và tỷ lệ khối lượng giữa chất xúc tác và dầu nguyên liệu chuyển đổi xúc tác là 4-20, tốt hơn là 5-12.

9. Quy trình theo mục 1, trong đó dầu chưng cất crackinh xúc tác thu được trong bước (2) có điểm sôi ban đầu không thấp hơn 200°C và hàm lượng hydro không vượt quá 12,0 % theo khối lượng.

10. Quy trình theo mục 9, trong đó dầu chưng cất crackinh xúc tác có điểm sôi ban đầu không thấp hơn 250°C và hàm lượng hydro không vượt quá 11,0 % theo khối lượng.

11. Quy trình theo mục 1, trong đó chất xúc tác được sử dụng trong bước khử lưu huỳnh bằng hydro (3) là chất xúc tác bao gồm kim loại nhóm VIB và/hoặc kim loại nhóm VIII được đỡ trên chất mang là nhôm và/hoặc chất mang silic-nhôm vô định hình.

12. Quy trình theo mục 11, trong đó chất xúc tác để xử lý hydro bao gồm 0-10% theo khối lượng chất phụ gia, 1-40% theo khối lượng một hoặc nhiều kim loại nhóm VIII, 1-50% theo khối lượng một hoặc nhiều kim loại nhóm VIB, và một lượng vừa đủ chất mang nhôm và/hoặc chất mang silic-nhôm vô định hình, trong đó chất phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm các nguyên tố phi kim như flo, phospho, và tương tự, và các nguyên tố kim loại chẳng hạn như titan, platin, và tương tự.

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

14. Quy trình theo điểm 13, trong đó các điều kiện khử lưu huỳnh bằng hydro bao gồm: áp suất phản ứng là 3,0-15,0 MPa, nhiệt độ phản ứng là 300-400°C, tỷ lệ thể tích giữa hydro và dầu là 200-2000 Nm³/m³, và tốc độ không gian thể tích mỗi giờ là 0,2-10,0 h⁻¹.

15. Quy trình theo mục 1, trong đó dầu chưng cất hydro hóa thu được trong bước (3) có hàm lượng lưu huỳnh không vượt quá 0,1% theo khối lượng, và tốt hơn là không vượt quá 0,05% theo khối lượng.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sau đây, sáng chế sẽ được bộc lộ rõ thông qua, nhưng không giới hạn, các ví dụ.

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

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

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

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

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

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

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

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

Tên của dầu nguyên liệu	Cặn chân không VR-1	Dầu nặng hydro hóa	VGO
Mật độ, g/cm ³	0,9989	0,963	0,8597
Độ nhớt (100°C), mm ² /s	319,4	92	4,96
Cặn cacbon (% khối lượng)	15,8	8,0	0,07
Asphalten tan trong pentan (% khối lượng)	3,9	0,8	1,1
Cacbon (%)	85,19	87,28	85,63
Hydro (%)	10,12	11,63	13,45
Lưu huỳnh, %	0,93	0,4	0,06
Nitơ (%)	0,26	0,195	0,08
Niken, %	19,42	3,2	8,0
Vanadi, %	58,82	3,8	9,5

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

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

Ví dụ 1-a

Ví dụ được tiến hành theo sơ đồ quy trình được thể hiện trên Fig.1, sử dụng cặn chân không VR-1 làm dầu nguyên liệu nặng. Dầu nguyên liệu nặng được đưa vào xử lý khử asphan bằng dung môi propan, và các đặc tính của dầu khử asphan và asphan khử dầu được thể hiện trên bảng 3.

Thử nghiệm được tiến hành trong bộ phận crackinh xúc tác kích thước trung bình bao gồm tháp tầng sôi có đường kính thay đổi với 100 % dầu khử asphan bằng propan và sử dụng chất xúc tác A làm chất xúc tác cho phản ứng chuyển đổi xúc tác. Khí dầu mỏ thu được và chất xúc tác đã qua sử dụng được tách ra trong bình phân tách, và sản phẩm khí dầu mỏ được tách thành propylen, butylen, xăng và dầu chưng cất crackinh xúc tác (với khoảng chưng cất là 250-500°C và hàm lượng hydro là 9,4% khối lượng) theo các khoảng chưng cất theo từng phân đoạn trong bộ phận phân đoạn. Các điều kiện phản ứng và phân bố sản phẩm được liệt kê trên bảng 4.

Dầu chưng cất crackinh xúc tác thu được được đưa đến tháp phản ứng khử lưu huỳnh bằng hydro cùng với hydro để tiếp xúc với chất xúc tác B (chất xúc tác cho phản ứng khử lưu huỳnh bằng hydro) và phản ứng dưới điều kiện phản ứng là 6,0 MPa, nhiệt độ phản ứng là 350°C, tỷ lệ thể tích giữa hydro và dầu là 350 và tốc độ không gian thể tích

mỗi giờ là $2,0 \text{ h}^{-1}$ để thu được dầu chưng cất hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp. Dầu chưng cất hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp được sử dụng làm thành phần dầu nhiên liệu và được phối trộn với thành phần dầu nhiên liệu thứ hai (tức là asphan khử dầu thu được trong ví dụ) và thành phần dầu nhiên liệu thứ ba (tức là dầu diesel hydro hóa) để thu được sản phẩm dầu nhiên liệu RMG180 đáp ứng tiêu chuẩn quốc gia GB 17411-2015 về dầu nhiên liệu hàng hải, và đặc tính của nó được thể hiện trên bảng 5.

Ví dụ 1-b

Ví dụ được tiến hành theo mô tả trong Ví dụ 1, ngoại trừ bộ phận kích thước trung bình bao gồm tháp phản ứng ống đứng có đường kính không đổi được sử dụng thay cho bộ phận crackinh xúc tác kích thước trung bình có tháp phản ứng tầng sôi với đường kính thay đổi. Khí dầu mỏ thu được và chất xúc tác đã qua sử dụng được tách ra trong bình phân tách, và sản phẩm khí dầu mỏ được tách thành propylen, butylen, xăng và dầu chưng cất crackinh xúc tác (với khoảng chưng cất là $250\text{-}500^{\circ}\text{C}$ và hàm lượng hydro là 9,4% khối lượng) theo các khoảng chưng cất theo từng phân đoạn trong bộ phận phân đoạn. Các điều kiện phản ứng và phân bố sản phẩm được liệt kê trên bảng 4.

Ví dụ 2

Ví dụ được tiến hành theo sơ đồ quy trình được thể hiện trên Fig.1, sử dụng cặn chân không VR-1 làm dầu nguyên liệu nặng. Dầu nguyên liệu nặng được đưa vào xử lý khử asphan bằng dung môi butan, và các đặc tính của dầu khử asphan và asphan khử dầu được thể hiện trên bảng 3.

Thử nghiệm được tiến hành trong bộ phận crackinh xúc tác kích thước trung bình bao gồm tháp tầng sôi có đường kính thay đổi với hỗn hợp gồm 80% dầu khử asphan bằng propan và 20% VGO, và sử dụng chất xúc tác A làm chất xúc tác cho phản ứng chuyển đổi xúc tác. Khí dầu mỏ thu được và chất xúc tác đã qua sử dụng được tách ra trong bình phân tách, và sản phẩm khí dầu mỏ được tách thành propylen, butylen, xăng và dầu chưng cất crackinh xúc tác (với khoảng chưng cất là $250\text{-}500^{\circ}\text{C}$ và hàm lượng hydro là 10,1 % khối lượng) theo các khoảng chưng cất theo từng phân đoạn trong bộ phận phân đoạn. Các điều kiện phản ứng và phân bố sản phẩm được liệt kê trên bảng 4.

Dầu chưng cất crackinh xúc tác thu được được đưa đến tháp phản ứng khử lưu huỳnh bằng hydro cùng với hydro để tiếp xúc với chất xúc tác B (chất xúc tác cho phản ứng khử lưu huỳnh bằng hydro) và phản ứng dưới điều kiện phản ứng là 7,0 MPa, nhiệt độ phản ứng là 380°C, tỷ lệ thể tích giữa hydro và dầu là 500 và tốc độ không gian thể tích mỗi giờ là 1,5 h⁻¹ để thu được dầu chưng cất hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp. Dầu chưng cất hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp được sử dụng làm thành phần dầu nhiên liệu và được phối trộn với thành phần dầu nhiên liệu khác (tức là asphan khử dầu thu được trong ví dụ) để thu được sản phẩm dầu nhiên liệu RMG 380 đáp ứng tiêu chuẩn quốc gia GB 17411-2015 về dầu nhiên liệu hàng hải, và đặc tính của nó được thể hiện trên bảng 6.

Ví dụ 3

Ví dụ được tiến hành theo sơ đồ quy trình được thể hiện trên Fig.1, sử dụng cặn chân không VR-1 làm dầu nguyên liệu nặng. Dầu nguyên liệu nặng được đưa vào xử lý khử asphan bằng dung môi pentan, và các đặc tính của dầu khử asphan và asphan khử dầu được thể hiện trên bảng 3.

Thử nghiệm được tiến hành trong bộ phận crackinh xúc tác kích thước trung bình bao gồm tháp tầng sôi có đường kính thay đổi với hỗn hợp gồm 60% dầu khử asphan bằng pentan và 40% VGO, và sử dụng chất xúc tác A làm chất xúc tác cho phản ứng chuyển đổi xúc tác. Khí dầu mỏ thu được và chất xúc tác đã qua sử dụng được tách ra trong bình phân tách, và sản phẩm khí dầu mỏ được tách thành propylen, butylen, xăng và dầu chưng cất crackinh xúc tác (với khoảng chưng cất là 250-500°C và hàm lượng hydro là 10,4 % khối lượng) theo các khoảng chưng cất theo từng phân đoạn trong bộ phận phân đoạn. Các điều kiện phản ứng và phân bố sản phẩm được liệt kê trên bảng 4.

Dầu chưng cất crackinh xúc tác thu được được đưa đến tháp phản ứng khử lưu huỳnh bằng hydro cùng với hydro để tiếp xúc với chất xúc tác B (chất xúc tác cho phản ứng khử lưu huỳnh bằng hydro) và phản ứng dưới điều kiện phản ứng là 8,0 MPa, nhiệt độ phản ứng là 310°C, tỷ lệ thể tích giữa hydro và dầu là 550 và tốc độ không gian thể tích mỗi giờ là 4,0 h⁻¹ để thu được dầu chưng cất hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp. Dầu chưng cất hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp được sử dụng làm thành phần dầu nhiên liệu và được phối trộn với thành phần dầu nhiên liệu khác (tức là asphan khử dầu thu được

trong ví dụ) để thu được sản phẩm dầu nhiên liệu RMG 180 đáp ứng tiêu chuẩn quốc gia GB 17411-2015 về dầu nhiên liệu hàng hải, và đặc tính của nó được thể hiện trên bảng 7.

Ví dụ so sánh 1

Ví dụ so sánh này được tiến hành theo quy trình crackinh xúc tác sâu thông thường được mô tả trong sáng chế CN1004878B, sử dụng VGO làm dầu nguyên liệu và chất xúc tác MMC-1 làm chất xúc tác cho phản ứng crackinh xúc tác và diễn ra trong bộ phận kích thước trung bình bao gồm tháp phản ứng ống thẳng đứng kết hợp với tháp phản ứng tầng sôi pha nặng. Khí dầu mỏ thu được và chất xúc tác đã qua sử dụng được tách ra trong bình phân tách, và sản phẩm khí dầu mỏ được tách thành propylen, butylen, xăng và dầu tuần hoàn nhẹ (với khoảng chưng cất là 200-350°C và hàm lượng hydro là 9,8 % khối lượng) theo các khoảng chưng cất theo từng phân đoạn trong bộ phận phân đoạn. Các điều kiện phản ứng và phân bố sản phẩm được liệt kê trên bảng 4.

Bảng 3. Các điều kiện và kết quả của quá trình khử asphan bằng dung môi được thực hiện trong Ví dụ 1-3

	Ví dụ 1-a	Ví dụ 2	Ví dụ 3
Dung môi	Propan	Butan	Pentan
Các điều kiện xử asphan bằng dung môi			
Nhiệt độ hoạt động, °C	65,0	126,0	149,0
Áp suất hoạt động, MPa	3,8	4,0	3,5
Tỷ lệ dung môi	3,2	3,9	4,5
Năng suất dầu khử asphan, %	47,2	71,8	86,4
Năng suất asphan khử dầu, %	52,8	28,2	13,6
Đặc tính của dầu khử asphan			
Mật độ, g/cm ³	0,9292	0,9461	0,9701
Độ nhớt (100°C), mm ² /s	32,3	58,3	97,2
Cặn cacbon (% khối lượng)	1,6	5,1	7,6
Asphalten tan trong pentan (% khối lượng)	<0,05	<0,05	<0,05
Lưu huỳnh, %	0,81	0,82	0,88
Nitơ, %	1080	1755	1953

Niken, %	1,02	2,04	7,15
Vanadi, %	1,35	2,51	14,95
Đặc tính của asphan khử dầu			
Điểm hóa mềm, °C	90,4	>160	>170
Độ xuyên qua (25°C), 10 ⁻¹ mm	13	0	0
Mật độ tương đối (25°C), g/cm ³	1,058	1,097	1,135
Độ nhớt (100°C), mm ² /s	554,2	3001,0	5876,8

Bảng 4. Các điều kiện và phân bố sản phẩm của phản ứng chuyển đổi xúc tác được thực hiện trong Ví dụ 1-3 và ví dụ so sánh 1

	Ví dụ 1-a	Ví dụ 1-b	Ví dụ 2	Ví dụ 3	Ví dụ so sánh 1
Dầu nguyên liệu	100% dầu khử asphan bằng propan	100% dầu khử asphan bằng propan	80% dầu khử asphan bằng butan + 20% VGO	60% dầu khử asphan bằng pentan + 40% VGO	VGO
Đặc tính của dầu nguyên liệu					
Mật độ, g/cm ³	0,9292	0,9292	0,9288	0,9259	0,8597
Cặn cacbon (% khối lượng)	1,6	1,6	4,09	4,59	0,07
Kiểu tháp phản ứng	Tầng sôi có đường kính thay đổi	Tầng sôi có đường kính không đổi	Tầng sôi có đường kính thay đổi	Tầng sôi có đường kính thay đổi	Tháp phản ứng ống đứng + tháp tầng sôi pha nặng
Nhiệt độ của vùng phản ứng thứ nhất (°C)	530	530 (Nhiệt độ phản ứng, °C)	530	530	580 (tháp ống đứng)
Thời gian cho vùng phản ứng thứ nhất (giây)	1,2 (WHSV khoảng 95 h ⁻¹)		1,2 (WHSV khoảng 95 h ⁻¹)	1,2 (WHSV khoảng 95 h ⁻¹)	1,2 (tháp ống đứng)
Nhiệt độ của vùng phản ứng thứ hai (°C)	520	3,5 (Thời gian phản ứng, giây)	520	520	580 (tháp tầng sôi pha nặng)
Tốc độ dòng trong vùng phản ứng thứ hai (h ⁻¹)	30		30	30	4 (tháp tầng sôi pha nặng)

Tỷ lệ chất xúc tác/dầu	6	6	6	6	10
Phân bố sản phẩm (% khối lượng)					
khí khô	1,89	2,10	1,98	1,95	11,97
Khí hóa lỏng	27,62	28,77	27,83	28,00	42,91
Xăng	28,93	27,87	28,38	28,21	28,33
Dầu tuần hoàn nhẹ	0	0	0	0	10,94
dầu chung cất crackinh xúc tác	37,53	36,00	36,12	35,74	0,00
Cốc	4,03	5,26	5,69	6,10	5,85
Tổng cộng	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Chuyển đổi*	62,47	64,00	63,88	64,26	89,06
Năng suất propylen/%khối lượng	11,8	11,20	12,0	12,2	19,07
Tỷ lệ khối lượng propylen/propan	8,10	8,00	8,15	8,25	6,2
Tỷ lệ khối lượng isobuten/isobutan	1,85	1,80	1,85	1,86	0,1
Sản lượng chất lỏng tổng số (% khối lượng)	94,08	92,64	92,33	91,95	82,18

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

Từ kết quả trên bảng 4 có thể thấy, ví dụ 1-a và ví dụ 1-b không chỉ có thể tạo ra năng suất propylen đạt trên 5% theo khối lượng mà còn có thể tạo ra thành phần dầu nhiên liệu với năng suất trên 70% theo khối lượng (tính bằng lượng dầu chung cất hydro hóa + asphan khử dầu so với căn chân không VR-1 được sử dụng làm dầu nguyên liệu nặng). Nếu so sánh với ví dụ so sánh 1 thì năng suất khí khô của ví dụ 1-a và 1-b giảm rõ rệt và tổng năng suất chất lỏng tăng lên đáng kể.

Bảng 5. Đặc tính của dầu chung cất hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp và sản phẩm dầu nhiên liệu thu được trong Ví dụ 1-a

	Thành phần dầu nhiên liệu 1	Thành phần dầu nhiên liệu 2	Thành phần dầu nhiên liệu 3	RMG180 Sản phẩm dầu nhiên liệu	Tiêu chuẩn cho dầu nhiên liệu RMG 180
Tên thành phần	Dầu chưng cất hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp	Asphan khử dầu	Dầu diesel hydro hóa		
Tỷ lệ phối trộn (% theo khối lượng)	14,6	45,8	39,6		
Độ nhớt (50°C) (mm ² /s)	9,5	/	2,0	107,0	≥180
Mật độ (15°C) (kg/m ³)	928,2	1058,2	903,4	978,0	≥991,0
Mật độ (20°C) (kg/cm ³)	927,3	1051,4	900,8	973,7	≥987,6
Chỉ số cacbon thơm tính toán (CCAI)	846,3	885,2	870,7	853,5	≥870
Hàm lượng lưu huỳnh (% theo khối lượng)	0,04	1,04	0,02	0,49	≥0,5
Giá trị axit tổng số (mgKOH/g)	0,09	0,90	0,03	0,44	≥2,5
Cặn cacbon (% khối lượng)	0,0	28,49	0,00	13,1	≥18,0

Bảng 6: Đặc tính của dầu chưng cất hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp và sản phẩm dầu nhiên liệu thu được trong Ví dụ 2

	Thành phần dầu nhiên liệu 1	Thành phần dầu nhiên liệu 2	RMG 380 Các sản phẩm dầu nhiên liệu	Tiêu chuẩn cho dầu nhiên liệu RMG 380
Tên thành phần	Dầu chưng cất hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp	Asphan khử dầu		
Tỷ lệ phối trộn (% theo khối lượng)	62,3	37,7		
Độ nhớt (50°C) (mm ² /s)	9,4	/	210,3	≥380
Mật độ (15°C) (g/cm ³)	926,2	1097,1	990,7	≥991,0

Mật độ (20°C) (g/cm ³)	925,3	1089,3	987,2	≥987,6
Chỉ số cacbon thơm tính toán (CCAI)	844,6	909,6	858,0	≥870
Hàm lượng lưu huỳnh (% theo khối lượng)	0,05	1,21	0,49	≥0,5
Giá trị axit tổng số (mgKOH/g)	0,06	1,19	0,49	≥2,5
Cặn cacbon (% khối lượng)	0,0	43,04	16,23	≥18,0

Bảng 7: Đặc tính của dầu chưng cất hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp và sản phẩm dầu nhiên liệu thu được trong Ví dụ 3

	Thành phần dầu nhiên liệu 1	Thành phần dầu nhiên liệu 2	RMG180 Các sản phẩm dầu nhiên liệu	Tiêu chuẩn cho RMG180 Dầu nhiên liệu
Tên thành phần	Dầu chưng cất hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp	Asphan khử dầu		
Tỷ lệ phối trộn (% theo khối lượng)	78,4	21,6		
Độ nhớt (50°C) (mm ² /s)	9,7	/	107,2	≥180
Mật độ (15°C) (g/cm ³)	928,4	1135,4	973,1	≥991,0
Mật độ (20°C) (g/cm ³)	927,1	1128,6	970,7	≥987,6
Chỉ số cacbon thơm tính toán (CCAI)	846,0	943,0	848,7	≥870
Hàm lượng lưu huỳnh (% theo khối lượng)	0,05	1,30	0,32	≥0,5
Giá trị axit tổng số (mgKOH/g)	0,10	1,45	0,39	≥2,5
Cặn cacbon (% khối lượng)	0,0	67,9	14,7	≥18,0

Ví dụ 4

Ví dụ được tiến hành theo sơ đồ quy trình được thể hiện trên Fig.2, sử dụng dầu nặng hydro hóa làm dầu nguyên liệu nặng. Dầu nguyên liệu nặng được đưa vào xử lý khử asphan bằng dung môi butan, và các đặc tính của dầu khử asphan nhẹ, dầu khử asphan nặng và asphan khử dầu được thể hiện trên bảng 8.

Thử nghiệm được tiến hành trong bộ phận crackinh xúc tác kích thước trung bình bao gồm tháp tầng sôi có đường kính thay đổi với 100 % dầu khử asphan nhẹ bằng butan và sử dụng chất xúc tác A làm chất xúc tác cho phản ứng chuyển đổi xúc tác. Khí dầu mở thu được và chất xúc tác đã qua sử dụng được tách ra trong bình phân tách, và sản phẩm khí dầu mở được tách thành propylen, butylen, xăng và dầu chưng cất crackinh xúc tác (với khoảng chưng cất là 250-500°C và hàm lượng hydro là 10,4 % khối lượng) theo các khoảng chưng cất theo từng phân đoạn trong bộ phận phân đoạn. Các điều kiện phản ứng và phân bố sản phẩm được thể hiện trên bảng 9.

Dầu chưng cất crackinh xúc tác thu được được đưa đến tháp phản ứng khử lưu huỳnh bằng hydro cùng với hydro để tiếp xúc với chất xúc tác B (chất xúc tác cho phản ứng khử lưu huỳnh bằng hydro) và phản ứng dưới điều kiện phản ứng là 9,0 MPa, nhiệt độ phản ứng là 330°C, tỷ lệ thể tích giữa hydro và dầu là 650 và tốc độ không gian thể tích mỗi giờ là 8,0 h⁻¹ để thu được dầu chưng cất hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp. Dầu chưng cất hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp được sử dụng làm thành phần dầu nhiên liệu và được phối trộn với thành phần dầu nhiên liệu khác “cặn chân không VR-2” để thu được sản phẩm dầu nhiên liệu RMG 180 đáp ứng tiêu chuẩn quốc gia GB 17411-2015 về dầu nhiên liệu hàng hải, và đặc tính của nó được thể hiện trên bảng 10.

Ví dụ 5

Ví dụ được tiến hành theo sơ đồ quy trình được thể hiện trên Fig.2, sử dụng dầu nặng hydro hóa làm dầu nguyên liệu nặng. Dầu nguyên liệu nặng được đưa vào xử lý khử asphan bằng dung môi propan, và các đặc tính của dầu khử asphan nhẹ, dầu khử asphan nặng và asphan khử dầu được thể hiện trên bảng 8.

Thử nghiệm được tiến hành trong bộ phận crackinh xúc tác kích thước trung bình bao gồm tháp tầng sôi có đường kính thay đổi với 100 % dầu khử asphan nhẹ bằng propan và sử dụng chất xúc tác A làm chất xúc tác cho phản ứng chuyển đổi xúc tác. Khí dầu mở thu được và chất xúc tác đã qua sử dụng được tách ra trong bình phân tách, và sản phẩm

khí dầu mỏ được tách thành propylen, butylen, xăng và dầu chưng cất crackinh xúc tác (với khoảng chưng cất là 250-500°C và hàm lượng hydro là 10,5% khối lượng) theo các khoảng chưng cất theo từng phân đoạn trong bộ phận phân đoạn. Các điều kiện phản ứng và phân bố sản phẩm được thể hiện trên bảng 9.

Dầu chưng cất crackinh xúc tác thu được được đưa đến tháp phản ứng khử lưu huỳnh bằng hydro cùng với hydro để tiếp xúc với chất xúc tác B (chất xúc tác cho phản ứng khử lưu huỳnh bằng hydro) và phản ứng dưới điều kiện phản ứng là 6,0 MPa, nhiệt độ phản ứng là 350°C, tỷ lệ thể tích giữa hydro và dầu là 350 và tốc độ không gian thể tích mỗi giờ là 4,0 h⁻¹ để thu được dầu chưng cất hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp. Dầu chưng cất hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp được sử dụng làm thành phần dầu nhiên liệu và được phối trộn với thành phần dầu nhiên liệu thứ hai (tức là dầu khử asphan nặng thu được trong ví dụ) và thành phần dầu nhiên liệu thứ ba “cặn chân không VR-3” để thu được sản phẩm dầu nhiên liệu RMG 380 đáp ứng tiêu chuẩn quốc gia GB 17411-2015 về dầu nhiên liệu hàng hải, và đặc tính của nó được thể hiện trên bảng 11.

Bảng 8. Các điều kiện và kết quả của quá trình khử asphan bằng dung môi được thực hiện trong Ví dụ 4-5

Tiêu chí	Ví dụ 4	Ví dụ 5
Dung môi	Butan	Propan
Các điều kiện xử asphan bằng dung môi		
Nhiệt độ hoạt động, °C	126,0	65,0
Áp suất hoạt động, MPa	4,0	3,8
Tỷ lệ dung môi	3,9	3,2
Năng suất dầu khử asphan nhẹ (%)	51,12	37,18
Năng suất dầu khử asphan nặng (%)	20,58	18,22
Năng suất asphan khử dầu (%)	28,3	44,6
Đặc tính của dầu khử asphan nhẹ		
Mật độ, g/cm ³	0,912	0,896
Độ nhớt (100°C), mm ² /s	25	19
Cặn cacbon (%)	2,6	0,8
Asphalten tan trong pentan (%)	<0,05	<0,05

Lưu huỳnh, %	0,33	0,25
Nitơ (%)	0,13	0,08
Niken, %	0,34	0,16
Vanadi, %	0,16	0,09
Đặc tính của dầu khử asphan nặng		
Độ nhớt (100°C), mm ² /s	1256,8	435,8
Lưu huỳnh, %	0,35	0,27
Đặc tính của asphan khử dầu		
Điểm hóa mềm, °C	89,9	80,6
Độ xuyên qua (25°C), 10 ⁻¹ mm	13	15
Mật độ tương đối (25°C), g/cm ³	1,058	1,021
Độ nhớt (100°C), mm ² /s	1393,5	521,4

Bảng 9. Các điều kiện và phân bố sản phẩm của phản ứng chuyển đổi xúc tác được thực hiện trong Ví dụ 4-5

	Ví dụ 4	Ví dụ 5
Dầu nguyên liệu cho chuyển đổi xúc tác	100% dầu khử asphan nhẹ bằng butan	100% dầu khử asphan nhẹ bằng propan
Đặc tính của dầu nguyên liệu cho chuyển đổi xúc tác		
Mật độ, g/cm ³	0,912	0,896
Cặn cacbon (% khối lượng)	2,6	0,8
Kiểu lò phản ứng chuyển đổi xúc tác	Tầng sôi có đường kính thay đổi	Tầng sôi có đường kính thay đổi
Các điều kiện chuyển đổi xúc tác		
Nhiệt độ của vùng phản ứng thứ nhất (°C)	530	530
Thời gian cho vùng phản ứng thứ nhất (giây)	1,2 (WHSV khoảng 95 h ⁻¹)	1,2 (WHSV khoảng 95 h ⁻¹)
Nhiệt độ của vùng phản ứng thứ hai (°C)	520	520
Tốc độ dòng trong vùng phản ứng thứ hai (h ⁻¹)	30	30
Tỷ lệ chất xúc tác/dầu	6	6
Phân bố sản phẩm (% khối lượng)		

khí khô	1,91	1,85
Khí hóa lỏng	27,12	30,66
Xăng	30,87	31,91
Dầu tuần hoàn nhẹ	0	0
dầu chưng cất crackinh xúc tác	35,12	32,55
Cốc	4,98	3,03
Tổng cộng	100,00	100,00
Chuyển đổi*	64,88	67,45
Năng suất propylen/%khối lượng	12,1	12,8
Tỷ lệ khối lượng propylen/propan	8,10	8,20
Tỷ lệ khối lượng isobuten/isobutan	1,82	1,85
Sản lượng chất lỏng tổng số (% khối lượng)	93,11	95,12

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

Bảng 10: Đặc tính của dầu chưng cất hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp và sản phẩm dầu nhiên liệu thu được trong Ví dụ 4

	Thành phần dầu nhiên liệu 1	Thành phần dầu nhiên liệu 2	RMG 180 Các sản phẩm dầu nhiên liệu	Tiêu chuẩn cho dầu nhiên liệu RMG 180
Tên thành phần	Dầu chưng cất hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp	Cặn chân không VR-2		
Tỷ lệ phối trộn (% theo khối lượng)	35	65		
Độ nhớt (50°C) (mm ² /s)	9,7	2004,5	162,3	≧180
Mật độ (15°C) (kg/m ³)	929,3	1003,2	977,4	≧991,0
Mật độ (20°C) (kg/cm ³)	927,5	1000,1	975,2	≧987,6
Chỉ số cacbon thơm tính toán (CCAI)	846,9	849,1	847,7	≧870

Hàm lượng lưu huỳnh (% theo khối lượng)	0,05	0,71	0,48	≥0,5
Giá trị axit tổng số (mgKOH/g)	0,1	0,71	0,50	≥2,5
Cặn cacbon (% khối lượng)	0,0	19,4	12,61	≥18,0

Từ kết quả của các bảng trên có thể thấy quy trình theo sáng chế có thể cung cấp sản phẩm có giá trị cao, tức là propylen, đồng thời tạo ra được một lượng nhất định thành phần dầu nhiên liệu.

Các phương án thực hiện ưu tiên của sáng chế được mô tả một cách chi tiết ở trên nhưng chỉ nhằm mục đích minh họa làm sáng tỏ sáng chế và không nhằm giới hạn sáng chế ở các chi tiết này. Các cải biến khác nhau được thực hiện mà không rời khỏi phạm vi kỹ thuật của sáng chế đều thuộc phạm vi của sáng chế.

Cần lưu ý rằng, các đặc tính kỹ thuật khác nhau được mô tả trong các phương án thực hiện nêu trên có thể được kết hợp một cách thích đáng theo bất kỳ cách thức nào mà đều không xảy ra xung đột. Tóm lại, các kết hợp tiềm năng khác nhau không được mô tả riêng biệt trong bản mô tả sáng chế nhưng những kết hợp này cũng nằm trong phạm vi của sáng chế.

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

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất propylen và dầu nhiên liệu hàng hải, bao gồm các bước:

(1) cho dầu nguyên liệu nặng tiếp xúc với dung môi để quá trình phân tách xảy ra nhằm thu được dầu khử asphan nhẹ, dầu khử asphan nặng và asphan khử dầu;

(2) cho dầu khử asphan nhẹ và dầu nguyên liệu tùy chọn tiếp xúc tùy ý với chất xúc tác chuyển đổi xúc tác để phản ứng trong bể phản ứng chuyển đổi xúc tác trong điều kiện không có khí hydro để thu được sản phẩm phản ứng và kiểm soát tỷ lệ chuyển đổi của quá trình chuyển đổi xúc tác ở mức 50% đến 70%;

(3) phân tách sản phẩm phản ứng trong bước (2) để thu được nhiều dòng sản phẩm bao gồm propylen, dầu chưng cất crackinh xúc tác, và xăng, trong đó dầu chưng cất crackinh xúc tác có điểm sôi ban đầu không nhỏ hơn khoảng 200°C, điểm sôi cuối cùng là không lớn hơn khoảng 550°C, và hàm lượng hydro không vượt quá 10,5% theo khối lượng;

(4) đưa dầu chưng cất crackinh xúc tác vào khử lưu huỳnh bằng hydro ở áp suất phản ứng ở khoảng 6-9 MPa để thu được dầu chưng cất được hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp có hàm lượng lưu huỳnh không vượt quá 0,1% theo khối lượng; và

(5) pha dầu chưng cất được hydro hóa có hàm lượng lưu huỳnh thấp với một hoặc nhiều thành phần dầu nhiên liệu được chọn từ dầu khử asphan nặng, cặn chân không, và asphan khử dầu để thu được dầu nhiên liệu hàng hải có độ nhớt ở nhiệt độ 50° C không vượt quá 380 mm²/s và hàm lượng lưu huỳnh không vượt quá 0,5% khối lượng,

trong đó chất xúc tác chuyển đổi xúc tác ở bước (2) chứa zeolit chiếm khoảng 1-50% theo khối lượng, oxit vô cơ chiếm khoảng 5-99% theo khối lượng và đất sét chiếm khoảng 0-70% theo khối lượng, trên tổng khối lượng chất xúc tác, và

trong đó các điều kiện phản ứng trong bước (2) bao gồm: nhiệt độ phản ứng là khoảng 460-750°C; tốc độ không gian khối lượng mỗi giờ là 10-100 h⁻¹, hoặc thời gian phản ứng là khoảng 1-10 giây; và tỷ lệ theo khối lượng giữa chất xúc tác và dầu là khoảng 4-20,

trong đó dầu nguyên liệu tùy chọn ở bước (2) được chọn từ nhóm bao gồm hydrocacbon dầu mỏ, dầu khoáng, và các hỗn hợp của chúng, trong đó hydrocacbon dầu

mở được chọn từ nhóm bao gồm dầu khí chưng cất trong chân không, dầu khí chưng cất trong không khí, dầu khí cốc hóa, cặn chất lượng cao, dầu nặng được hydro hóa chất lượng cao và hỗn hợp của chúng, và dầu khoáng được chọn từ nhóm bao gồm dầu than đá hóa lỏng, cát dầu, dầu đá phiến và hỗn hợp của chúng,

trong đó cặn chất lượng cao là cặn có hàm lượng hydro từ 11,2% khối lượng trở lên và dầu nặng được hydro hóa chất lượng cao là dầu nặng được hydro hóa có hàm lượng hydro từ 11,2% khối lượng trở lên,

trong đó zeolit bao gồm khoảng 51-100% khối lượng của zeolit có kích thước lỗ trung bình và khoảng 0-49% khối lượng của zeolit có kích thước lỗ lớn, dựa trên tổng khối lượng của zeolit trong chất xúc tác chuyển đổi xúc tác, và

trong đó zeolit có kích thước lỗ trung bình có tỷ lệ silic-nhôm lớn hơn khoảng 10.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó các điều kiện phản ứng của bước (2) bao gồm: nhiệt độ phản ứng là khoảng 480-700 °C, tốc độ không gian khối lượng mỗi giờ là khoảng 30-100 h⁻¹ hoặc thời gian phản ứng là khoảng 2-8 giây và tỷ lệ theo khối lượng giữa chất xúc tác và dầu là khoảng 5-12, và trong đó zeolit có kích thước lỗ trung bình có tỷ lệ silic-nhôm lớn hơn khoảng 50,

zeolit có kích thước lỗ trung bình được chọn từ nhóm bao gồm các zeolit loại ZSM và các zeolit ZRP; và zeolit có kích thước lỗ lớn là zeolit loại Y.

3. Quy trình theo điểm 2, trong đó bước (2) được tiến hành sao cho sản phẩm phản ứng thu được từ bước (2) có tỷ lệ khối lượng propylen/propan là không nhỏ hơn khoảng 4, và/hoặc tỷ lệ khối lượng isobuten/isobutan là không nhỏ hơn khoảng 1.

4. Quy trình theo điểm 3, trong đó bước (2) được tiến hành sao cho hiệu suất dầu chưng cất crackinh xúc tác trong sản phẩm thu được từ bước (2) là không nhỏ hơn khoảng 30% khối lượng.

5. Quy trình theo điểm 2, trong đó bước (2) được tiến hành sao cho hiệu suất dầu chưng cất crackinh xúc tác trong sản phẩm thu được từ bước (2) là không nhỏ hơn khoảng 30% khối lượng.

6. Quy trình theo điểm 1, trong đó bước (2) được tiến hành sao cho sản phẩm thu được từ bước (2) có tỷ lệ khối lượng propylen/propan là không nhỏ hơn khoảng 4, và/hoặc tỷ lệ khối lượng isobuten/isobutan là không nhỏ hơn khoảng 1.

7. Quy trình theo điểm 1, trong đó bước (2) được tiến hành sao cho hiệu suất dầu chưng cất crackinh xúc tác trong sản phẩm thu được từ bước (2) là không nhỏ hơn khoảng 15% khối lượng.

8. Quy trình theo điểm 1, trong đó dầu nguyên liệu nặng được chọn từ nhóm bao gồm cặn chân không, cặn khí quyển, dầu nặng được hydro hóa hoặc các hỗn hợp của chúng.

9. Quy trình theo điểm 1, trong đó dung môi được chọn từ nhóm bao gồm propan, butan, pentan và các hỗn hợp của chúng.

10. Quy trình theo điểm 1, trong đó các điều kiện phân tách trong bước (1) bao gồm: nhiệt độ là khoảng 10-200°C, áp suất hoạt động là khoảng 1,0-15,0 MPa, và tỷ lệ khối lượng giữa dung môi và dầu nguyên liệu là khoảng 1-20.

11. Quy trình theo điểm 1, trong đó lò phản ứng chuyển đổi xúc tác được sử dụng trong bước (2) là lò phản ứng tầng sôi đơn hoặc lò phản ứng kết hợp bao gồm nhiều lò phản ứng tầng sôi nối tiếp nhau hoặc nối song song nhau.

12. Quy trình theo điểm 1, trong đó dầu chưng cất crackinh xúc tác trong bước (3) có điểm sôi bắt đầu là không dưới khoảng 250°C, và điểm sôi kết thúc là không vượt quá khoảng 520°C.

13. Quy trình theo điểm 1, trong đó chất xúc tác bao gồm kim loại nhóm VIB và/hoặc kim loại nhóm VIII được đỡ trên chất mang là nhôm và/hoặc silic-nhôm vô định hình được sử dụng trong bước khử lưu huỳnh bằng hydro ở bước (4).

14. Quy trình theo điểm 13, trong đó chất xúc tác được sử dụng trong bước khử lưu huỳnh bằng hydro (4) bao gồm khoảng 0-10,0% theo khối lượng chất phụ gia, khoảng 1-40,0% theo khối lượng ít nhất một kim loại nhóm VIII (tính theo khối lượng của oxit kim loại), và khoảng 1-50,0% theo khối lượng ít nhất một kim loại nhóm VIB (tính theo khối lượng của oxit kim loại) với lượng vừa đủ chất mang được chọn từ nhóm bao gồm nhôm

và silic-nhôm vô định hình, trong đó chất phụ gia bao gồm các chất được chọn từ nhóm bao gồm flo, phospho, titan, platin và sự kết hợp của chúng.

15. Quy trình theo điểm 1, trong đó các điều kiện của bước khử lưu huỳnh bằng hydro (4) còn bao gồm: nhiệt độ phản ứng là khoảng 200-500°C, tỷ lệ thể tích giữa hydro và dầu là khoảng 50-5000 N³/m³, và tốc độ không gian thể tích mỗi giờ là khoảng 0,1-30,0 h⁻¹.

16. Quy trình theo điểm 1, còn bao gồm việc tách xăng khỏi bước (3) để thu được phân đoạn xăng nhẹ và đưa phân đoạn xăng nhẹ vào lò phản ứng chuyển đổi xúc tác.

17. Quy trình theo điểm 1, trong đó nhiều dòng sản phẩm từ bước (3) còn bao gồm dầu bùn, còn bao gồm thêm cả bước đưa dầu bùn vào lò phản ứng chuyển đổi xúc tác.

18. Quy trình theo điểm 1, trong đó hàm lượng hydro của dầu chưng cất crackinh xúc tác nằm trong khoảng từ 9,4% theo khối lượng đến 10,4% theo khối lượng.

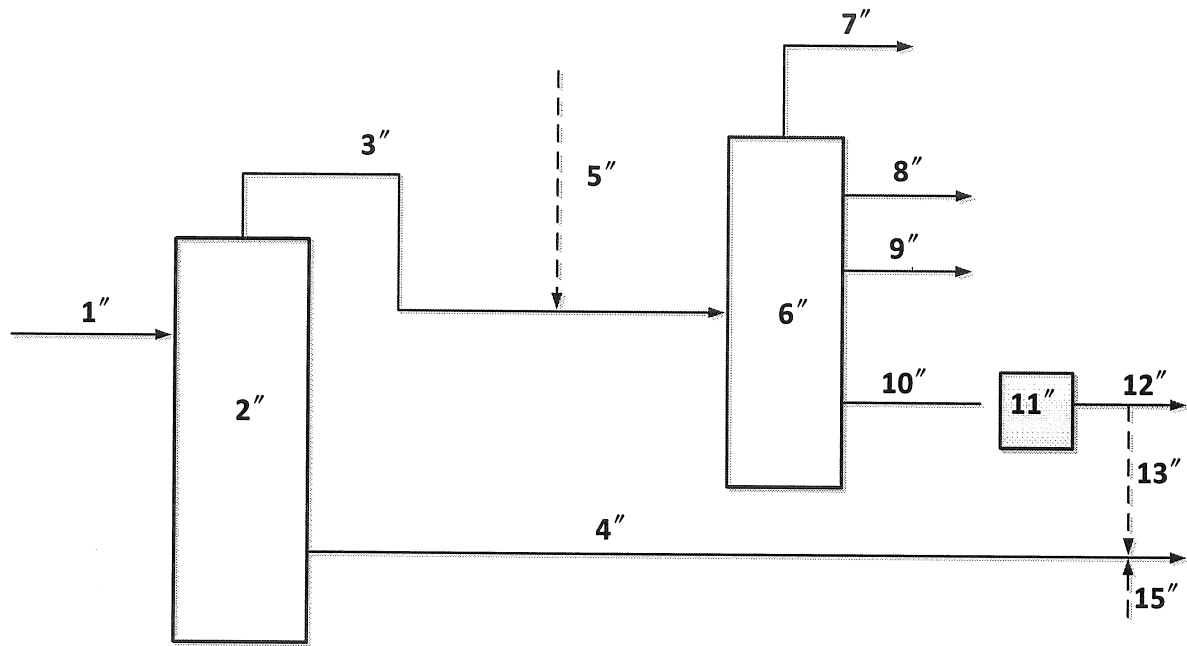


Fig.1

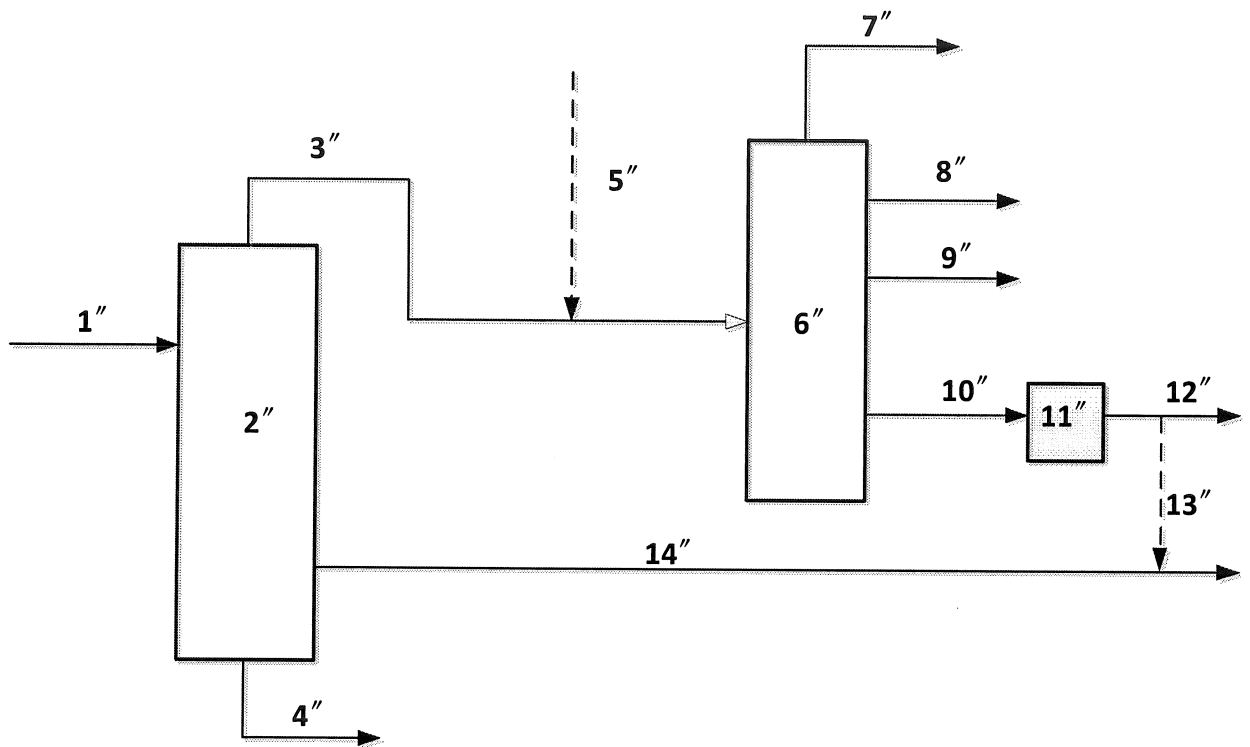


Fig.2

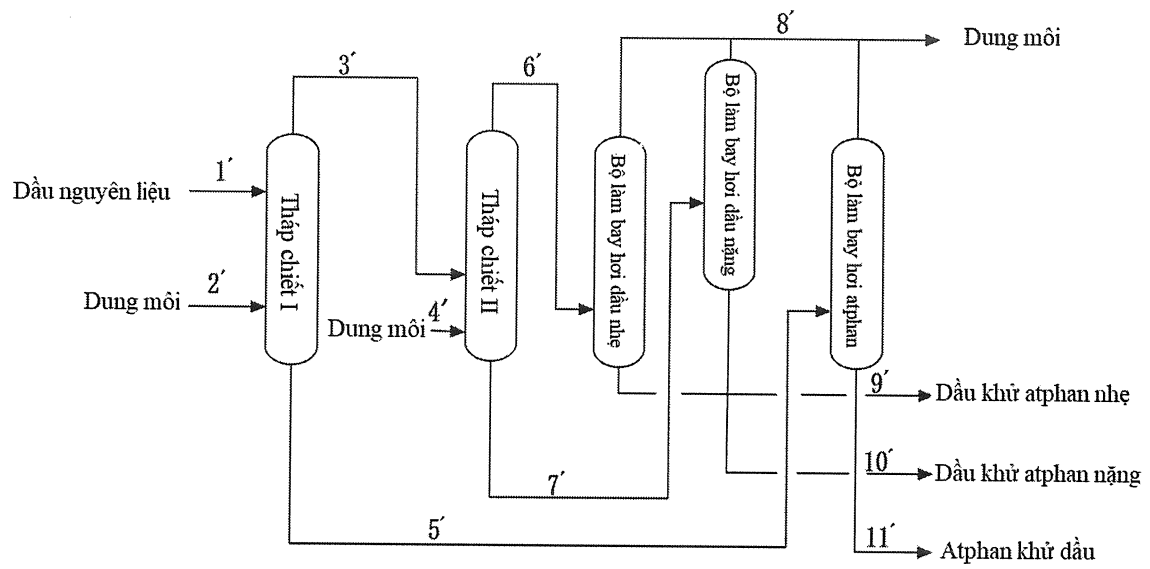


Fig.3

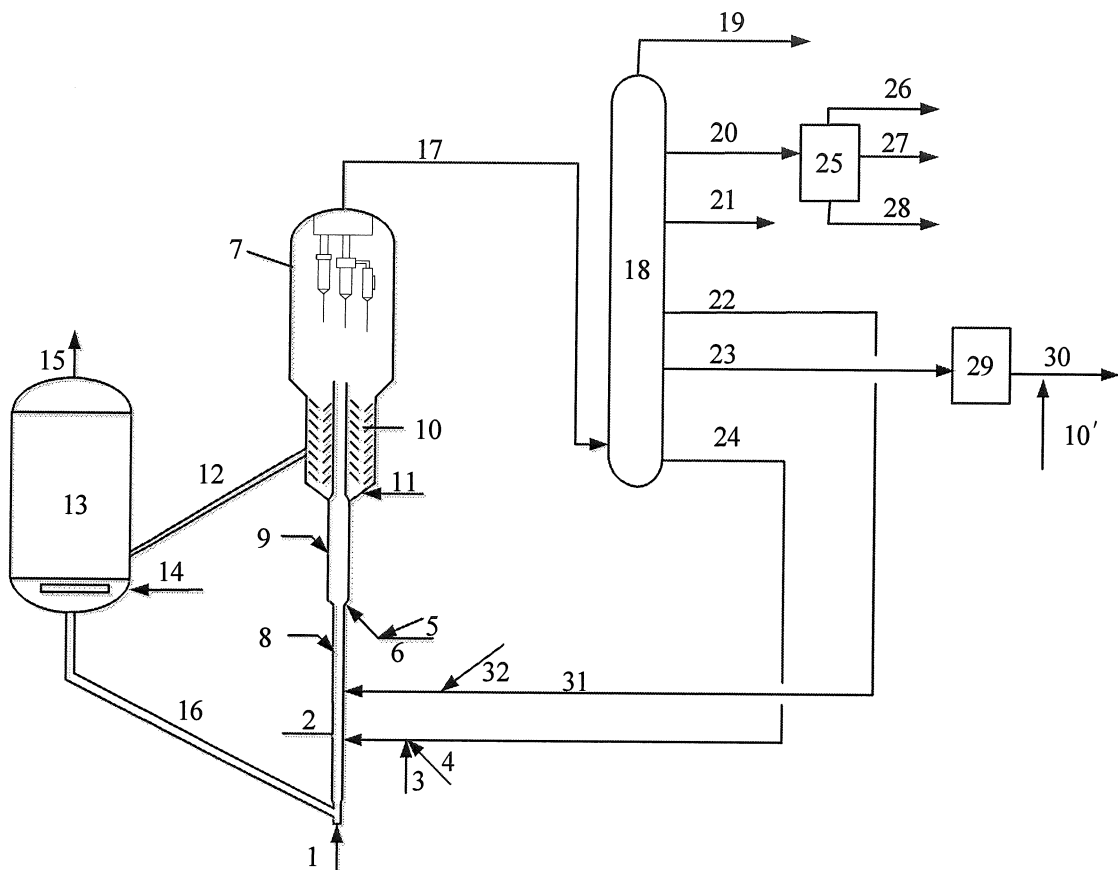


Fig.4