



(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)



1-0019867

(51)⁷ C10G 45/44, 45/48, 65/08

(13) B

(21) 1-2012-01770

(22) 19.11.2010

(86) PCT/IB2010/002966 19.11.2010

(87) WO2011/061612 26.05.2011

(30) PCT/IB2009/056016 20.11.2009 IB

(45) 25.10.2018 367

(43) 25.01.2013 298

(73) TOTAL MARKETING SERVICES (FR)

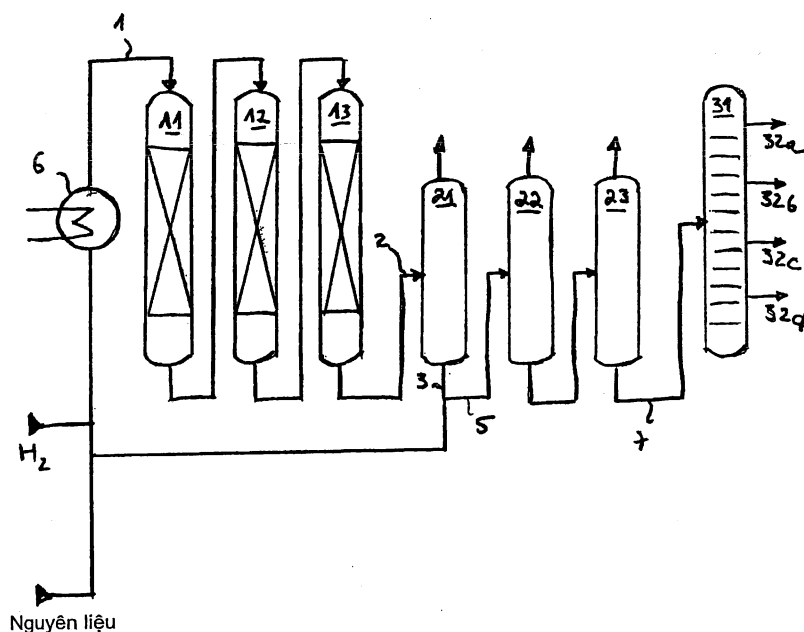
24, Cours Michelet, F-92800 Puteaux, France

(72) DALEMAT, Francois (FR), GILLES, Anne-Eline (FR), MORVAN, Gildas (FR)

(74) Công ty TNHH Sở hữu trí tuệ Thảo Thọ Quyền (INVENCO.,LTD)

(54) QUY TRÌNH HYDRO HÓA NGUYÊN LIỆU CÓ LƯỢNG LƯU HUỖNH THẤP VÀ SẢN PHẨM THU ĐƯỢC BẰNG QUY TRÌNH NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình hydro hóa nguyên liệu có lượng lưu huỳnh thấp thành dung dịch hydrocacbon có lượng lưu huỳnh rất thấp và lượng chất thơm rất thấp có điểm sôi nằm trong khoảng từ 100 đến 400°C và khoảng sôi không lớn hơn 80°C, bao gồm bước hydro hóa nguyên liệu này có dùng chất xúc tác ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 80 đến 180°C và ở áp suất từ 60 đến 160 bar (6000 đến 16000 KPa).



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất các dung dịch đặc trưng có khoảng sôi hẹp và có lượng chất thơm rất thấp. Sáng chế còn mô tả điều kiện hydro hóa để thực hiện quy trình này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các dung dịch hydrocacbon được sử dụng rộng rãi làm dung môi như trong chất kết dính, dung dịch làm sạch, chất nổ, dung môi dùng cho lớp phủ trang trí và mực in, dầu nhẹ để sử dụng trong các ứng dụng như chất bôi trơn để gia công kim loại hoặc chất bôi trơn để tháo khuôn và chất bôi trơn công nghiệp, và dung dịch khoan. Dung dịch hydrocacbon cũng có thể được sử dụng làm dầu pha loãng trong chất kết dính và hệ chất bịt kín như chất bịt kín silicon và làm chất giảm độ nhớt trong các chế phẩm polyvinyl clorua dẻo hóa và làm chất mang trong chế phẩm polyme được sử dụng làm chất keo tụ ví dụ trong việc xử lý nước, hoạt động khai mỏ hoặc sản xuất giấy và cũng được sử dụng làm chất làm đặc cho bột nhão in. Dung dịch hydrocacbon cũng có thể được sử dụng làm dung môi trong nhiều ứng dụng khác như các phản ứng hóa học.

Tính chất hóa học và thành phần của dung dịch hydrocacbon thay đổi đáng kể theo sự sử dụng mà dung dịch được áp dụng. Các tính chất quan trọng của dung dịch hydrocacbon là khoảng chưng thường được xác định bởi phương pháp chưng chân không ASTM D-86 hoặc ASTM D-1160 được sử dụng cho vật liệu nặng, điểm bốc cháy, khối lượng riêng, điểm anilin như được xác định bởi phương pháp ASTM D-611, lượng chất thơm, lượng lưu huỳnh, độ nhớt, màu sắc và chỉ số khúc xạ. Các dung dịch có thể được phân loại dưới dạng dung dịch parafin, dung dịch isoparafin, dung dịch được loại chất thơm, dung dịch naphten, dung dịch chưa được loại chất thơm và dung dịch chất thơm.

Các dung dịch này có khoảng điểm sôi hẹp như được thể hiện bởi khoảng hẹp giữa điểm sôi ban đầu (Initial Boiling Point - IBP) và điểm sôi cuối (Final Boiling Point - FBP) theo ASTM D-86. Điểm sôi ban đầu và điểm sôi cuối sẽ được chọn theo sự sử dụng mà dung dịch được áp dụng. Tuy nhiên, việc sử dụng các phân cắt hẹp này đem lại lợi ích của điểm bốc cháy chính xác mà quan trọng vì lý do an toàn. Phân cắt hẹp này cũng đem lại các tính chất dung dịch quan trọng như điểm anilin được xác định tốt hơn hoặc khả năng hoà tan tiếp đó là độ nhớt, và điều kiện bay hơi xác định đối với các hệ thống trong đó việc sấy là quan trọng, và cuối cùng là sức căng bề mặt được xác định tốt hơn.

Patent Mỹ số US-A-4,036,734 mô tả quy trình chuyển hóa các chất thơm thành naphten. Quy trình này bao gồm hai công đoạn hydro hóa. Công đoạn hydro hóa thứ nhất được vận hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 204 đến 315°C, áp suất từ 6,9 đến 103,5 bar (trong đó 1 bar = 100kPa), vận tốc thể tích chất lỏng mỗi giờ (liquid hourly space velocity – LHSV) nằm trong khoảng từ 0,5 đến 10 h⁻¹, và tốc độ xử lý hydro nằm trong khoảng từ 0,034 đến 0,34 Nm³/L nguyên liệu. Dòng ra khỏi công đoạn thứ nhất chứa H₂S mà được loại bỏ và dung môi mà được hydro hóa thêm nữa trong công đoạn thứ hai. Công đoạn thứ nhất vận hành trong điều kiện khử lưu huỳnh bằng hydro. Công đoạn thứ hai được vận hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 149 đến 315°C, áp suất nằm trong khoảng từ 17,3 đến 138 bar, vận tốc thể tích chất lỏng mỗi giờ nằm trong khoảng từ 0,2 đến 5 h⁻¹, và tốc độ xử lý hydro nằm trong khoảng từ 0,08 đến 0,51 Nm³/L nguyên liệu. Dung dịch thu được cuối có khoảng sôi có thể nằm trong khoảng từ 272°C đến 401°C, và lượng chất thơm lên đến 4,3% khối lượng, giá trị thấp nhất được thông báo là 0,4% khối lượng. Giá trị thấp nhất thu được đối với dung môi có khoảng sôi thấp nhất.

Công bố đơn quốc tế số WO-A-03/074634 và WO-A-03/074635 đều đề cập đến quy trình sản xuất các dung dịch chứa naphten với lượng ít nhất 40% và có khoảng sôi hẹp. Trong hai tài liệu này, nguyên liệu ban đầu là dầu gazoin ở chân không (Vacuum Gas Oil-VGO) mà sau đó được

hydrocracking. VGO thông thường được mô tả dưới dạng có các tính chất sau:

Trọng lượng riêng: 0,86-0,94;

Chưng theo ASTM D-1160: IBP 240-370°C, FBP 380-610°C. (ở đây ASTM D-1160 được sử dụng do điểm sôi cuối cao).

% khối lượng chất thơm: 1 vòng từ 13 đến 27%, 2 vòng từ 10 đến 20%, 3 vòng từ 7 đến 11%, 4 vòng từ 6 đến 12%, tổng từ 40 đến 65;

% khối lượng naphten: 1 vòng từ 2 đến 4%, 2 vòng từ 4 đến 7%, 3 vòng từ 4 đến 6%, 4 vòng từ 4 đến 7%, tổng từ 16 đến 27;

% khối lượng parafin: từ 7 đến 16%;

% khối lượng isoparafin: từ 8 đến 20%;

Lưu huỳnh: từ 1,75 đến 3% khối lượng (khi được đo bằng ASTM D-2622 bằng cách sử dụng huỳnh quang tia X);

Tiếp đó VGO được hydrocracking thành nguyên liệu.

Các nguyên liệu có lượng lưu huỳnh thấp, thường nằm trong khoảng từ 1 đến 15ppm theo khối lượng. Các nguyên liệu này cũng có lượng chất thơm thấp, thường nằm trong khoảng từ 3 đến 30% khối lượng (lượng này là thấp hơn so với khoảng thông thường nằm trong khoảng từ 15 đến 40% khối lượng trong sản phẩm dung dịch thông thường).

Lượng lưu huỳnh thấp hơn được xác định là có thể giúp tránh hoặc giảm nhu cầu về sự khử lưu huỳnh sâu bằng hydro và cũng dẫn đến sự khử hoạt tính ít hơn với chất xúc tác hydro hóa khi sự hydro hóa được sử dụng để tạo ra các loại chất được khử thơm. Lượng chất thơm thấp hơn còn giúp làm giảm mức độ khắc nghiệt của quá trình hydro hóa cần thiết để tạo ra các loại sản phẩm được khử thơm, nhờ đó giúp tránh tắc nghẽn do hiện tượng thất cổ chai của các thiết bị hydro hóa hiện có hoặc giảm thể tích phản ứng cho các thiết bị mới.

Các sản phẩm thu được còn được xác định là có lượng naphten cao, thường ít nhất là 40%, tốt hơn nếu ít nhất là 60%.

Hydro hóa VGO đã hydrocracking được vận hành ở nhiệt độ khoảng 200°C, áp suất 27 bar (2700 Kpa), vận tốc thể tích chất lỏng mỗi giờ bằng 1 h⁻¹, và tốc độ xử lý là 200 Nm³/L nguyên liệu.

Trong khi hai tài liệu này cho thấy rằng sản phẩm cuối có lượng chất thơm rất thấp, thực tế là sản phẩm có điểm sôi cao vẫn chứa lượng chất thơm khá cao. Sản phẩm có khoảng sôi từ 237°C đến 287°C được cho là chứa 42 ppm chất thơm. Ba sản phẩm khác có khoảng sôi cao hơn (308°C-342°C, 305°C-364°C và 312°C-366°C) có lượng chất thơm khoảng 2000 ppm.

Bởi vậy, việc sản xuất các dung dịch có khoảng sôi cao, thường có điểm sôi ban đầu lớn hơn 300°C, cùng với lượng chất thơm rất thấp, thường thấp hơn 100ppm, không được đề xuất trong giải pháp kỹ thuật đã biết.

Patent châu Âu số EP1447437 mô tả quy trình trong đó dòng hydrocacbon thứ nhất có lượng chất thơm ít nhất là 70% được khử lưu huỳnh bằng hydro để có được dòng thứ nhất có lượng lưu huỳnh nhỏ hơn 50ppm, và bước hydro hóa. Trong quy trình này, dòng thứ nhất có nhiệt độ chưng cất nằm trong khoảng từ 145 đến 260°C, và ví dụ thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 142 đến 234°C. Cũng đã thấy rằng dòng đã hydro hóa có thể được phân đoạn, ví dụ trong phần cất nhẹ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100 đến 205°C, phần cất trung bình ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 170 đến 270°C và phần cất nặng ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 200 đến 400°C. Tuy nhiên, trong ví dụ duy nhất, sự phân đoạn không diễn ra. Patent châu Âu số EP1447437 đề xuất rằng sự khử lưu huỳnh và hydro hóa phân đoạn dầu tuần hoàn nhẹ từ các dòng ra khỏi thiết bị FCC. Tuy nhiên đã cho thấy rằng mặc dù lượng naphten là cao (86,5% khối lượng) chứng tỏ khả năng hòa tan tốt, nhưng lượng chất thơm vẫn ở 100 ppm.

Công bố đơn quốc tế số WO01/083640 mô tả rằng một số phần cất cụ thể là các phần cất dầu gazoin thu được từ việc hydrocracking dầu mỏ với các phần cất dầu gazoin đi qua công đoạn hydro hóa cưỡng bức để loại bỏ các hợp chất thơm tiếp theo là phân đoạn.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Bởi vậy, mục đích của sáng chế là đề xuất quy trình sản xuất các sản phẩm có lượng chất thơm rất thấp, thường nhỏ hơn 100ppm, và thậm chí đối với các sản phẩm có điểm sôi ban đầu lớn hơn 300°C, đặc biệt là đối với dung dịch béo (parafin và naphten).

Cụ thể hơn, sáng chế đề xuất quy trình hydro hóa nguyên liệu có lượng lưu huỳnh thấp thành dung dịch hydrocacbon có lượng lưu huỳnh rất thấp và lượng chất thơm rất thấp sôi trong khoảng nhiệt độ từ 100 đến 400°C và có khoảng sôi không lớn hơn 80°C, bao gồm bước hydro hóa nguyên liệu này có dùng chất xúc tác ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 80 đến 180°C và ở áp suất từ 60 đến 160 bar (6000 đến 16000 KPa).

Theo một phương án, dung dịch chứa chất thơm với lượng nhỏ hơn 100ppm, tốt hơn nếu nhỏ hơn 50ppm, và tốt hơn nữa nếu nhỏ hơn 30ppm.

Theo một phương án, dung dịch có điểm sôi nằm trong khoảng từ 150 đến 400°C, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 200 đến 400°C.

Theo một phương án, dung dịch có khoảng sôi nhỏ hơn 75°C và tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 40 đến 50°C.

Theo một phương án, dung dịch có lượng lưu huỳnh nhỏ hơn 5ppm, tốt hơn nếu nhỏ hơn 3ppm, tốt nhất nếu nhỏ hơn 0,5ppm.

Theo một phương án, vận tốc thể tích chất lỏng mỗi giờ nằm trong khoảng từ 0,2 đến 5h⁻¹.

Theo một phương án, trong đó tốc độ xử lý nằm trong khoảng từ 100 đến 300 Nm³/tấn nguyên liệu.

Chất xúc tác được ưu tiên chứa niken; tốt hơn nếu chất xúc tác là chất xúc tác mang niken.

Theo một phương án, chất xúc tác bao gồm niken được mang trên chất mang nhôm oxit có diện tích bề mặt riêng nằm trong khoảng từ 100 đến 250 m²/g chất xúc tác, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 150 đến 200 m²/g.

Theo một phương án, quy trình bao gồm ba công đoạn hydro hóa. Lượng chất xúc tác trong ba công đoạn hydro hóa có thể là theo tỷ lệ 0,05-

0,5/0,10-0,70/0,25-0,85, ví dụ 0,07-0,25/0,15-0,35/0,4-0,78 và tốt nhất nếu là 0,10-0,20/0,20-0,32/0,48-0,70. Theo một phương án, công đoạn thứ nhất được thực hiện trong thiết bị phản ứng dạng bể.

Theo một phương án khác, quy trình này bao gồm hai công đoạn hydro hóa. Lượng chất xúc tác trong hai công đoạn hydro hóa cụ thể là theo tỷ lệ 0,05-0,5/0,5-0,95, tốt hơn nếu là 0,07-0,4/0,6-0,93 và tốt nhất nếu là 0,10-0,20/0,80-0,90. Theo phương án này, công đoạn thứ nhất được thực hiện trong thiết bị phản ứng dạng bể.

Theo một phương án, nguyên liệu có lượng lưu huỳnh thấp chứa lưu huỳnh với lượng nhỏ hơn 15ppm, tốt hơn nếu nhỏ hơn 8ppm và tốt hơn nữa nếu nhỏ hơn 5ppm. Theo một phương án, nguyên liệu có lượng lưu huỳnh thấp này chứa chất thơm với lượng nhỏ hơn 70%, tốt hơn nếu nhỏ hơn 30%.

Theo một phương án, nguyên liệu có lượng lưu huỳnh thấp này chứa chất thơm với lượng lớn hơn 20%, tốt hơn nếu lớn hơn 30%.

Theo một phương án, nguyên liệu có lượng lưu huỳnh thấp này là dầu gazoin ở chân không đã hydrocracking, tùy ý kết hợp với dòng cracking xúc tác tầng sôi (FCC) và/hoặc phân chưng ở áp suất khí quyển đã xử lý bằng hydro.

Theo một phương án, quy trình còn bao gồm công đoạn tách, nhờ đó hydro chưa phản ứng được thu hồi và dòng sản phẩm đã hydro hóa được thu hồi, và tốt hơn nếu được tái tuần hoàn vào đầu vào của quy trình. Hydro chưa phản ứng có thể được tái tuần hoàn ít nhất một phần vào đầu vào của quy trình. Dòng sản phẩm đã hydro hóa có thể được tái tuần hoàn ít nhất một phần vào đầu vào của quy trình. Công đoạn tách có thể bao gồm ba bộ tách được phân cấp theo áp suất giảm. Áp suất trong bộ tách cuối có thể là áp suất khí quyển.

Theo một phương án, quy trình còn bao gồm bước phân đoạn sơ bộ nguyên liệu có lượng lưu huỳnh thấp trước hydro hóa, thành các phân đoạn có khoảng sôi nhỏ hơn 90°C, tốt hơn nếu nhỏ hơn 80°C.

Theo một phương án, quy trình còn bao gồm bước phân đoạn sản phẩm đã hydro hóa thành các dung dịch có khoảng sôi xác định. Bước phân

đoạn có thể được thực hiện ở áp suất chân không từ 10 đến 50mbar tuyệt đối.

Đặc biệt, sáng chế đề xuất các dung dịch có:

lượng naphten nhỏ hơn 65% khối lượng, đặc biệt là nhỏ hơn 60% và thậm chí nhỏ hơn 40%; và/hoặc

lượng polynaphten nhỏ hơn 40% khối lượng, đặc biệt là nhỏ hơn 30% và thậm chí nhỏ hơn 20%, và/hoặc

lượng parafin lớn hơn 30% khối lượng, đặc biệt là lớn hơn 40% và thậm chí lớn hơn 50%; và/hoặc

lượng isoparafin lớn hơn 25% khối lượng, đặc biệt là lớn hơn 35%, và thậm chí lớn hơn 45%.

Mô tả văn tắt hình vẽ

Fig.1 là giản đồ thể hiện thiết bị được sử dụng trong sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế mô tả các điều kiện hydro hóa cụ thể đối với nguyên liệu có lượng lưu huỳnh thấp.

Nguyên liệu có lượng lưu huỳnh thấp thường chứa lưu huỳnh với lượng nhỏ hơn 15ppm, nhưng lượng cao hơn có thể được xử lý, ví dụ lên đến 30ppm. Các mức thấp hơn được ưu tiên. Không có giới hạn đối với mức thấp hơn này; nói chung lượng lưu huỳnh ít nhất là 1ppm. Vì vậy, nguyên liệu có lượng lưu huỳnh thấp thông thường sẽ chứa lưu huỳnh với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 15ppm.

Nguyên liệu có thể là loại bất kỳ, bao gồm nguyên liệu có lượng chất thơm cao.

Nguyên liệu thông thường sẽ tương ứng với VGO đã hydrocracking, thường chứa chất thơm với lượng nằm trong khoảng từ 3 đến 30% khối lượng. Lượng chất thơm cao hơn có thể được xử lý, lên đến 100%, nguyên liệu tương tự như dầu tuần hoàn nhẹ (light cycle oil-LCO) đã khử lưu huỳnh.

Nguyên liệu được ưu tiên là VGO đã hydrocracking.

Sự mô tả các quy trình hydrocracking có thể được thấy trong tài liệu: Hydrocacbon Processing tháng 11.1996 trang 124 đến 128, hydrocracking science and technology, 1996, Patent Mỹ số US4347124, US4447315, công bố đơn quốc tế số WO-A-99/47626.

Nguyên liệu có thể là loại diezen nhẹ, loại diezen nặng hoặc loại dùng cho động cơ phản lực.

Trước khi đi vào thiết bị hydro hóa, sự phân đoạn sơ bộ có thể diễn ra. Việc có khoảng sôi hẹp hơn đi vào thiết bị cho phép có khoảng sôi hẹp hơn ở đầu ra. Khoảng sôi thông thường của các phân cắt đã phân đoạn sơ bộ là từ 150°C đến 220°C, 220 đến 310°C.

Tiếp đó, nguyên liệu được hydro hóa.

Hydro mà được sử dụng trong thiết bị hydro hóa thường là hydro có độ tinh khiết cao, ví dụ có độ tinh khiết lớn hơn 99%, mặc dù các loại khác có thể được sử dụng.

Bước hydro hóa diễn ra trong một hoặc nhiều thiết bị phản ứng. Thiết bị phản ứng có thể bao gồm một hoặc nhiều tầng xúc tác. Tầng xúc tác thường là tầng cố định.

Hydro hóa diễn ra bằng cách sử dụng chất xúc tác. Các chất xúc tác hydro hóa thông thường bao gồm nhưng không chỉ giới hạn ở: niken, platin, paladi, reni, rodi, niken vonfamat, niken molipden, molipden, coban molipdenat, niken molipdenat trên chất mang silic oxit và/hoặc nhôm oxit hoặc zeolit. Chất xúc tác được ưu tiên là chất xúc tác trên cơ sở Ni và được mang trên chất mang nhôm oxit, có diện tích riêng nằm trong khoảng từ 100 đến 250 m²/g chất xúc tác, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 150 đến 200 m²/g.

Điều kiện hydro hóa thường là như sau:

Áp suất: nằm trong khoảng từ 60 đến 160 bar (1bar= 100kPa), tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 100 đến 150 bar, và tốt nhất nếu nằm trong khoảng từ 115 đến 140 bar.

Nhiệt độ: nằm trong khoảng từ 80 đến 180°C, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 120 đến 160°C và tốt nhất nếu nằm trong khoảng từ 130 đến 150°C.

Vận tốc thể tích chất lỏng mỗi giờ (LHSV): nằm trong khoảng từ 0,2 đến 5 h⁻¹, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 0,5 đến 3 h⁻¹, và tốt nhất nếu nằm trong khoảng từ 0,8 đến 1,5 h⁻¹.

Tốc độ xử lý hydro: nằm trong khoảng từ 100 đến 300 Nm³/tấn nguyên liệu, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 150 đến 250 Nm³/tấn nguyên liệu và tốt nhất nếu nằm trong khoảng từ 160 đến 200 Nm³/tấn nguyên liệu.

Việc sử dụng các điều kiện hydro hóa ở áp suất cao, nhiệt độ thấp và chất xúc tác chứa Ni hydro hóa hữu hiệu, cùng với tốc độ xử lý cao, trái với giải pháp kỹ thuật đã biết, tạo ra một số ưu điểm, đặc biệt là sự cracking không diễn ra. Gần như khử lưu huỳnh bằng hydro không diễn ra: các hợp chất lưu huỳnh được bẫy trong hoặc trên chất xúc tác chứ không phải được xả ra dưới dạng H₂S trong quy trình theo giải pháp kỹ thuật đã biết. Trong các điều kiện này, sản phẩm cuối, thậm chí với khoảng sôi cao, thường lớn hơn 300°C hoặc thậm chí lớn hơn 320°C, vẫn chứa lượng chất thơm rất thấp, thường nhỏ hơn 100 ppm.

Quy trình theo sáng chế có thể được thực hiện trong một số công đoạn. Có thể có hai hoặc ba công đoạn, tốt hơn nếu có ba công đoạn.

Công đoạn thứ nhất sẽ thực hiện việc bẫy lưu huỳnh, hydro hóa gần như tất cả các chất chưa no, và hydro hóa chất thơm lên đến khoảng 90%. Dòng ra khỏi thiết bị phản ứng thứ nhất gần như không chứa lưu huỳnh. Trong công đoạn thứ hai, quá trình hydro hóa chất thơm tiếp tục, và lên đến 99% chất thơm được hydro hóa. Công đoạn thứ ba là công đoạn cuối, cho phép có lượng chất thơm thấp chừng 100ppm hoặc thậm chí thấp hơn như thấp hơn 50ppm hoặc thậm chí thấp hơn 30ppm, cho dù đối với sản phẩm có điểm sôi cao.

Chất xúc tác có thể có mặt với lượng thay đổi hoặc gần như tương đương trong mỗi thiết bị phản ứng, ví dụ đối với ba thiết bị phản ứng theo tỷ

lệ khối lượng 0,05-0,5/0,10-0,70/0,25-0,85, tốt hơn nếu 0,07-0,25/0,15-0,35/0,4-0,78 và tốt nhất nếu 0,10-0,20/0,20-0,32/0,48-0,70.

Cũng có thể có hai thiết bị phản ứng thay vì ba thiết bị phản ứng.

Công đoạn thứ nhất sẽ thực hiện việc bão lưu huỳnh, hydro hóa gần như tất cả các chất chưa no, và hydro hóa chất thơm lên đến khoảng 90%. Dòng ra khỏi thiết bị phản ứng thứ nhất gần như không chứa lưu huỳnh. Trong công đoạn thứ hai, quá trình hydro hóa chất thơm tiếp tục, và hơn 99% chất thơm được hydro hóa, tốt hơn nếu cho phép lượng chất thơm thấp chừng 100ppm hoặc thậm chí thấp hơn như thấp hơn 50ppm hoặc thậm chí thấp hơn 30ppm, cho dù đối với sản phẩm có điểm sôi cao.

Chất xúc tác có thể có mặt với lượng thay đổi hoặc gần như tương đương trong mỗi thiết bị phản ứng, ví dụ đối với hai thiết bị phản ứng theo tỷ lệ khối lượng 0,05-0,5/0,5-0,95, tốt hơn nếu là 0,07-0,4/0,6-0,93 và tốt nhất nếu là 0,10-0,20/0,80-0,90.

Cũng có thể là thiết bị phản ứng thứ nhất được tạo ra bởi hai thiết bị phản ứng hoạt động luân phiên theo chế độ lắc. Điều này là hữu dụng cho việc nạp và xả chất xúc tác: vì thiết bị phản ứng thứ nhất bao gồm chất xúc tác mà bị nhiễm độc trước tiên (gần như toàn bộ lưu huỳnh bị bão trong và/hoặc trên chất xúc tác này) cần được thay thế thường xuyên.

Một thiết bị phản ứng có thể được sử dụng, trong đó hai, ba hoặc lớn hơn ba tầng xúc tác được lắp đặt.

Có thể cần thực hiện việc làm nguội nhanh với dòng tuần hoàn để làm nguội các dòng ra giữa các thiết bị phản ứng hoặc tầng xúc tác để kiểm soát nhiệt độ phản ứng và cân bằng nhiệt của phản ứng hydro hóa. Theo phương án được ưu tiên, không có việc làm nguội hoặc làm nguội nhanh trung gian như vậy.

Trong trường hợp quy trình sử dụng 2 hoặc 3 thiết bị phản ứng, thiết bị phản ứng thứ nhất sẽ có tác dụng như bão lưu huỳnh, đặc biệt là đối với benzo và dibenzothiophen và dẫn xuất của chúng được xem là các hợp chất lưu huỳnh chịu nhiệt nhất trong các hydrocacbon được tinh chế. Thiết bị phản ứng thứ nhất sẽ bão gần như toàn bộ lưu huỳnh. Bởi vậy, chất xúc tác

sẽ bị bão hòa rất nhanh và có thể được thay mới hết lần này đến lần khác; khi sự hoàn nguyên hoặc làm mới lại là không thể thực hiện được đối với chất xúc tác bão hòa như vậy, thiết bị phản ứng thứ nhất được xem là thiết bị phản ứng chống ăn mòn mà kích cỡ và lượng chất xúc tác phụ thuộc vào tần suất thay mới chất xúc tác.

Theo một phương án, sản phẩm thu được và/hoặc khí đã tách được tuần hoàn ít nhất một phần trở lại đầu vào của các công đoạn hydro hóa. Sự pha loãng này giúp duy trì tính tỏa nhiệt của phản ứng trong giới hạn kiểm soát, đặc biệt là ở công đoạn thứ nhất. Việc tái tuần hoàn cũng cho phép trao đổi nhiệt trước khi phản ứng và còn kiểm soát nhiệt độ tốt hơn.

Dòng ra khỏi thiết bị hydro hóa chứa sản phẩm đã hydro hóa và hydro. Bộ tách nhanh được sử dụng để tách các dòng ra thành khí, chủ yếu vẫn là hydro, và chất lỏng, chủ yếu là hydrocacbon đã hydro hóa. Quy trình này có thể được thực hiện bằng cách sử dụng ba bộ tách nhanh, một bộ có áp suất cao, một bộ có áp suất trung bình, và một bộ có áp suất thấp, rất gần với áp suất khí quyển.

Khí hydro mà được thu gom ở đỉnh của bộ tách nhanh có thể được tái tuần hoàn vào đầu vào của thiết bị hydro hóa hoặc ở các mức khác nhau trong các thiết bị hydro hóa giữa các thiết bị phản ứng.

Vì sản phẩm đã tách cuối ở áp suất khí quyển, nên có thể cấp trực tiếp cho công đoạn phân đoạn, mà tốt hơn nếu được thực hiện ở áp suất chân không mà nằm trong khoảng từ 10 đến 50 mbar, tốt hơn nếu khoảng 30 mbar.

Công đoạn phân đoạn có thể được vận hành sao cho các dung dịch hydrocacbon khác nhau có thể được lấy đồng thời ra khỏi cột phân đoạn, và khoảng sôi của chúng có thể được định trước.

Các thiết bị phản ứng hydro hóa, các bộ tách và thiết bị phân đoạn có thể được nối trực tiếp, mà không phải sử dụng các thùng trung gian, như thường thấy trong giải pháp kỹ thuật đã biết. Bằng cách điều chỉnh nguyên liệu, đặc biệt là các điểm sôi ban đầu và điểm sôi cuối của nguyên liệu, có thể tạo ra trực tiếp, mà không cần các thùng chứa trung gian, các sản phẩm

cuối có điểm sôi đầu và điểm sôi cuối mong muốn. Hơn nữa, sự hợp nhất công đoạn hydro hóa và phân đoạn này cho phép hợp nhất nhiệt tối ưu hóa với số thiết bị giảm và tiết kiệm năng lượng.

Quy trình theo sáng chế sẽ được mô tả dựa vào hình vẽ kèm theo. Thiết bị hoàn chỉnh bao gồm thiết bị hydro hóa 10, thiết bị tách 20 và thiết bị phân đoạn 30.

Thiết bị hydro hóa ở đây bao gồm ba thiết bị phản ứng 11, 12 và 13, được bố trí nối tiếp. Nguyên liệu phản ứng đi vào thiết bị phản ứng 11 qua đường ống 1, và sau đó sẽ đi qua thiết bị phản ứng thứ hai và cuối cùng là thiết bị phản ứng thứ ba. Dòng đã phản ứng ra khỏi thiết bị phản ứng 13 qua đường ống 2. Có thể có một phần của sản phẩm đã phản ứng trong đường ống 2 được tái tuần hoàn vào đầu vào của thiết bị phản ứng hydro hóa, nhưng sẽ ưu tiên dạng được thể hiện trên hình vẽ. Đường ống 2 đi vào bộ tách áp suất cao 21, và đi ra qua đường ống 3. Đường ống 3 được chia thành hai đường ống 4 và 5.

Đường ống 4 chứa dòng tái tuần hoàn. Dòng tái tuần hoàn vẫn chứa hydro. Dòng này được kết hợp với nguồn hydro và nguyên liệu, và cuối cùng sẽ đi qua đường ống 1. Bộ trao đổi nhiệt 6 được sử dụng để điều chỉnh nhiệt độ của hỗn hợp đi vào thiết bị hydro hóa.

Nhiệt độ trong các thiết bị phản ứng thường nằm trong khoảng từ 150 đến 160°C và áp suất thường khoảng 140 bar trong khi vận tốc thể tích chất lỏng mỗi giờ thường khoảng 0,8 và tốc độ xử lý thường nằm trong khoảng từ 100 đến 180 Nm³/tấn nguyên liệu, phụ thuộc vào chất lượng nguyên liệu.

Dòng ra khỏi thiết bị hydro hóa 10 sẽ đi vào bộ tách nhanh thứ nhất, dòng ra khỏi bộ tách thứ nhất được tái tuần hoàn một phần và một phần được đưa đến bộ tách thứ hai. Tỷ lệ tái tuần hoàn này nằm trong khoảng từ 2 đến 20, thường nằm trong khoảng từ 4 đến 5.

Bộ tách nhanh thứ nhất là bộ tách áp suất cao, vận hành ở áp suất nằm trong khoảng từ 60 đến 160 bar chẳng hạn, tốt hơn nếu nằm trong

khoảng từ 100 đến 150 bar, và đặc biệt là nằm trong khoảng từ 130 đến 140 bar.

Bộ tách nhanh thứ hai 22 là bộ tách áp suất trung bình, vận hành ở áp suất nằm trong khoảng từ 10 đến 40 bar chẳng hạn, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 20 đến 30 bar, và đặc biệt là khoảng 27 bar.

Tiếp đó bộ tách áp suất thấp thứ ba 23 được sử dụng. Tốt hơn nếu bộ tách thứ ba này được vận hành ở áp suất nằm trong khoảng từ 0,5 đến 5 bar chẳng hạn, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 0,8 đến 2 bar, và đặc biệt là ở áp suất khí quyển.

Dòng sản phẩm không chứa hydro được lấy ra qua đường ống 7 và được đưa trực tiếp đến cột phân đoạn.

Tốt hơn nếu cột phân đoạn 31 được vận hành ở áp suất chân không, như khoảng 30mbar tuyệt đối. Profin nhiệt độ của cột được thiết lập phụ thuộc vào tính chất sôi của các sản phẩm cần được thu hồi.

Các dòng 32a, 32b, 32c, 32d khác nhau có thể được lấy ra từ đỉnh đến đáy của cột, kể cả ở các mức ở giữa, ở phía bên.

Sau đó các sản phẩm cuối được đưa đến kho chứa.

Các dung dịch được tạo ra theo sáng chế có các tính chất nổi bật về điểm anilin hoặc khả năng hòa tan, trọng lượng phân tử, áp suất hơi, độ nhớt, điều kiện bay hơi xác định đối với các hệ thống trong đó việc sấy là quan trọng, và sức căng bề mặt xác định.

Các dung dịch được tạo ra theo sáng chế cũng có độ an toàn tăng, do lượng chất thơm rất thấp, nhỏ hơn 100ppm, thường nhỏ hơn 50ppm, và tốt hơn nếu nhỏ hơn 30ppm. Điều này làm cho chúng thích hợp để sử dụng trong dung dịch bảo vệ mùa màng cũng như trong dược phẩm. Điều này là đặc biệt hữu dụng đối với sản phẩm có điểm sôi cao, thường là sản phẩm sôi trong khoảng nhiệt độ từ 300 đến 400°C, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 320 đến 380°C.

Tốt hơn nếu khoảng sôi của sản phẩm cuối không lớn hơn 75°C, tốt hơn nếu không lớn hơn 65°C, tốt hơn nữa nếu không lớn hơn 50°C.

Các dung dịch theo sáng chế cũng có lượng lưu huỳnh cực thấp nhỏ hơn 0,5ppm, ở mức quá thấp để được phát hiện bởi các thiết bị phân tích lưu huỳnh thấp thông thường.

Các dung dịch được tạo ra theo sáng chế được sử dụng trong các lĩnh vực khác nhau ví dụ trong dung dịch khoan, dung môi công nghiệp, trong chế phẩm sơn, trong thuốc nổ, trong mực in và dưới dạng dung dịch gia công kim loại, như dung dịch cắt, dung dịch gia công cơ khí bằng phóng điện (electro discharge machining - EDM), chất chống gỉ, dung dịch phủ và dầu cán nhôm, và trong chế phẩm tháo khuôn bê tông. Chúng cũng có thể được sử dụng trong chất bôi trơn công nghiệp như chất giảm sóc, dầu cách nhiệt, dầu thủy lực, dầu bôi trơn bánh răng, dầu tuabin, dầu máy dệt và trong dung dịch truyền động như dung dịch truyền động ô tô hoặc chế phẩm dùng cho hộp số thao tác bằng tay. Trong tất cả các cách sử dụng nêu trên này, khoảng điểm sôi đầu đến điểm sôi cuối được lựa chọn theo cách sử dụng và chế phẩm cụ thể. Các dung dịch này cũng hữu dụng làm các thành phần trong chất kết dính, chất bịt kín hoặc hệ polyme như chất bịt kín silicon, chế phẩm polyme silan cải biến trong đó chúng có tác dụng như dầu pha loãng và như chất giảm độ nhớt đối với bột nhão PVC hoặc chế phẩm Plastisol.

Các dung dịch được tạo ra theo sáng chế cũng có thể được sử dụng làm các dung môi mới và dung môi cải tiến, cụ thể là làm dung môi dùng cho nhựa. Chế phẩm dung môi-nhựa có thể bao gồm thành phần nhựa hòa tan trong dung dịch, dung dịch này chiếm từ 5 đến 95% tổng thể tích của chế phẩm này.

Các dung dịch được tạo ra theo sáng chế có thể được sử dụng thay cho các dung môi đang được sử dụng hiện nay cho mực, lớp phủ và thứ tương tự.

Các dung dịch được tạo ra theo sáng chế cũng có thể được sử dụng để hòa tan các nhựa như: a) nhựa dẻo nhiệt acrylic; b) nhựa rắn nhiệt acrylic; c) cao su đã được clo hóa; d) nhựa epoxy (một hoặc hai phần); e) hydrocacbon (ví dụ, olefin, nhựa terpen, este nhựa thông, nhựa dầu mỏ,

coumaron-inden, styren-butadien, styren, metyl-styren, vinyl-toluen, polyclopren, polyamit, polyvinyl clorua và isobutylen); f) nhựa phenol; g) polyeste và nhựa alkyt; h) polyuretan và polyuretan cải biến; i) silicon và silicon cải biến (polyme MS); j) ure; và k) polyme vinyl và polyvinyl axetat.

Ví dụ về loại ứng dụng cụ thể đối với các dung dịch và hỗn hợp dung dịch-nhựa có thể được sử dụng bao gồm các lớp phủ, chế phẩm làm sạch và mực. Đối với lớp phủ, tốt hơn nếu hỗn hợp này có lượng nhựa cao, lượng nhựa nằm trong khoảng từ 20% đến 80% thể tích. Đối với mực, tốt hơn nếu hỗn hợp này chứa nhựa với lượng thấp hơn, tức là từ 5% đến 30% thể tích.

Theo một phương án khác nữa, các chất màu hoặc chất phụ gia khác nhau có thể được bổ sung.

Các dung dịch được tạo ra theo sáng chế có thể được sử dụng làm các chế phẩm làm sạch để loại bỏ các hydrocacbon.

Các dung dịch này cũng có thể được sử dụng trong các chế phẩm làm sạch như để sử dụng trong việc loại bỏ mực, cụ thể hơn trong việc loại bỏ mực ra khỏi máy in.

Trong ngành in ôpxet, điều quan trọng là mực có thể được loại bỏ một cách nhanh chóng và hoàn toàn ra khỏi bề mặt in mà không gây hại cho các bộ phận bằng kim loại hoặc cao su của máy in. Ngoài ra có xu hướng yêu cầu rằng các chế phẩm làm sạch phải thân thiện với môi trường trong đó chúng không chứa hoặc hầu như không chứa các hợp chất hữu cơ thơm dễ bay hơi bất kỳ và/hoặc hợp chất chứa halogen. Xu hướng khác nữa là các chế phẩm này cần đáp ứng các quy định nghiêm ngặt về độ an toàn. Để đáp ứng các quy định về độ an toàn này, tốt hơn nếu các chế phẩm này có điểm bốc cháy lớn hơn 62°C, tốt hơn nữa nếu điểm bốc cháy bằng 90°C hoặc lớn hơn. Điều này làm cho chúng rất an toàn để vận chuyển, lưu giữ và sử dụng. Các dung dịch được tạo ra theo sáng chế đã được nhận thấy là tạo ra đặc tính tốt trong đó mực được loại bỏ một cách dễ dàng trong khi đáp ứng các yêu cầu này.

Dung dịch được tạo ra theo sáng chế cũng hữu dụng làm dung dịch khoan, như dung dịch khoan mà chứa dung dịch theo sáng chế dưới dạng pha dầu liên tục. Dung dịch này cũng có thể được sử dụng làm chất tăng tốc độ thâm nhập bao gồm pha nước liên tục chứa dung dịch được tạo ra theo sáng chế được phân tán trong đó.

Các dung dịch được sử dụng cho các ứng dụng ngoài khơi hoặc trên bờ cần có khả năng thoái biến sinh học, tính độc đối với người, tính độc đối với sinh thái và mức tích tụ sinh thái chấp nhận được và không có độ sáng lấp lánh để chúng được xem là dung dịch thích hợp cho nhà sản xuất dung dịch khoan. Ngoài ra, dung dịch sử dụng trong việc khoan cần có tính chất vật lý chấp nhận được. Các tính chất này thường bao gồm độ nhớt nhỏ hơn $4,0 \text{ mm}^2/\text{s}$ ở 40°C , trị số cháy nhỏ hơn 100°C và, đối với các ứng dụng trong thời tiết lạnh, điểm rót bằng -40°C hoặc thấp hơn. Các tính chất này thường chỉ có thể đạt được bằng cách sử dụng dung dịch tổng hợp đất tiền như polyalphaolefin đã được hydro hóa, cũng như các nội olefin chưa no và alpha-olefin mạch thẳng và este. Tuy nhiên các tính chất có thể thu được trong dung dịch nào đó được tạo ra theo sáng chế.

Dung dịch khoan có thể được phân loại dưới dạng dung dịch trên cơ sở nước hoặc trên cơ sở dầu, phụ thuộc vào liệu pha liên tục của dung dịch chủ yếu là dầu hay chủ yếu là nước. Tuy nhiên dung dịch trên cơ sở nước có thể chứa dầu và dung dịch trên cơ sở dầu có thể chứa nước và dung dịch được tạo ra theo sáng chế là đặc biệt hữu dụng làm pha dầu.

Thông thường, khoảng sôi được ưu tiên theo ASTM D-86 đối với việc sử dụng dung dịch là dung môi mục in (đôi khi được biết đến dưới dạng phân chung) có các khoảng sôi từ 235°C đến 265°C , 260°C đến 290°C , 280°C đến 315°C và 300°C đến 355°C . Dung dịch được ưu tiên để sử dụng làm dung dịch khoan có các khoảng sôi từ 195°C đến 240°C , 235°C đến 265°C và 260°C đến 290°C . Dung dịch ưu tiên cho thuốc nổ, chất tháo khuôn bê tông, chất bôi trơn công nghiệp, dung dịch truyền động và dung dịch gia công kim loại có các khoảng sôi từ 185°C đến 215°C , 195°C đến 240°C , 235°C đến 365°C , 260°C đến 290°C , 280°C đến 325°C và 300°C

đến 360°C. Dung dịch được ưu tiên làm chất pha loãng dùng cho chất bột kín có các khoảng sôi từ 195°C đến 240°C, 235°C đến 265°C, 260°C đến 290°C, 280°C đến 325°C hoặc 300°C đến 360°C. Dung dịch được ưu tiên làm chất giảm độ nhớt đối với polyvinyl clorua plastisol có các khoảng sôi từ 185°C đến 215°C, 195°C đến 240°C, 235°C đến 265°C, 260°C đến 290°C, 280°C đến 315°C và 300°C đến 360°C.

Dung dịch được ưu tiên làm chất mang dùng cho chế phẩm polyme được sử dụng trong việc xử lý nước, hoạt động khai mỏ hoặc bột nhão in có các khoảng sôi từ 185°C đến 215°C, 195°C đến 240°C, 235°C đến 265°C, 260°C đến 290°C, 280°C đến 315°C và 300°C đến 360°C.

Dung dịch được ưu tiên cho ứng dụng bảo vệ mùa màng có khoảng sôi từ 300 đến 370°C, các dung dịch như vậy được sử dụng kết hợp với dung dịch hydrocacbon như hydrocacbon được cùng loại sáp hoặc hydrocacbon bất kỳ có các tính chất tương đương như độ nhớt.

Đối với ứng dụng dược, dung dịch có các khoảng sôi từ 275°C đến 330°C, 290°C đến 380°C và 300 đến 370°C.

Đối với chế phẩm sơn và ứng dụng làm sạch, khoảng sôi được ưu tiên nhất nằm trong khoảng từ 140 đến 210°C, và 180 đến 220°C. Dung dịch có điểm sôi ban đầu hơn 250°C và điểm sôi cuối gần 330°C hoặc tốt hơn nếu gần 290°C sẽ được ưu tiên cho chế phẩm phủ có VOC thấp.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ dưới đây minh họa sáng chế mà không nhằm giới hạn phạm vi của sáng chế.

Ví dụ 1.

Mục đích của ví dụ này là mô tả quy trình điều chế dung dịch hydrocacbon theo sáng chế và so sánh với dung dịch hydrocacbon được điều chế theo giải pháp kỹ thuật đã biết như dung dịch thu được bằng cách hydro hóa phân chưng ở chân không đã hydrocracking như được mô tả trong công bố đơn quốc tế số W03/074634 và WO03/074635.

Dung dịch hydrocacbon thu được theo giải pháp kỹ thuật đã biết bằng cách hydrocracking phần chưng ở chân không (trong khoảng sôi từ 180°C đến 450°C, chứa chất thơm với lượng 45% khối lượng) ở áp suất nằm trong khoảng từ 142 đến 148 bar trong hai thiết bị phản ứng, lần lượt ở 378 và 354°C với sự có mặt của chất xúc tác. Phần chưng ở chân không đã hydrocracking cho thấy lượng lưu huỳnh nằm trong khoảng từ 3 đến 8 ppm và lượng chất thơm nằm trong khoảng từ 3 đến 30% khối lượng. Phần chưng đã hydrocracking này được hydro hóa ở áp suất 2700 kPa, ở nhiệt độ 200°C với vận tốc thể tích chất lỏng mỗi giờ (LHSV) bằng 1 h⁻¹, tỷ lệ giữa dòng hydro với dòng chất lỏng tương đương với 200Nm³/l.

Phần chưng đã khử lưu huỳnh và đã loại thơm được phân đoạn thành các phân cắt Ti có các khoảng nhiệt độ sôi bằng 65°C. Tính chất của các phân cắt này được thể hiện trong bảng 1 dưới đây.

Theo sáng chế, phần chưng trung bình đã hydrocracking có lượng lưu huỳnh nhỏ hơn 1 ppm và lượng chất thơm nằm trong khoảng từ 1 đến 20% đã được hydro hóa bằng chất xúc tác hydro hóa niken ở áp suất 105 bar, ở vận tốc thể tích chất lỏng mỗi giờ (LHSV) bằng 1 h⁻¹, và ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 155 đến 160°C và ở tốc độ xử lý như nêu trên theo sáng chế bằng các thiết bị và quy trình mô tả ở đây trong ba thiết bị phản ứng. Tiếp đó, phần chưng đã khử lưu huỳnh và hydro hóa thu được được phân đoạn thành các phân cắt Di có khoảng nhiệt độ sôi nhỏ hơn 65°C. Tính chất của các phân cắt này và hiệu suất chưng thực được thể hiện ở bảng 1 dưới đây.

Bảng 1

Tính chất	Đơn vị	Phương pháp	T1	T2	D1	D2	D3	D4	D5
Hiệu suất chưng			0,40% thể tích	40,95% thể tích	2% khối lượng	22% khối lượng	22% khối lượng	35% khối lượng	15% khối lượng
Khối lượng riêng ở 15°C	kg/m ³	ASTM D4052	842	798	820	816	815	815	817
Màu Saybolt		ASTM D56		18	30	30	30	30	30
Lưu huỳnh	ppm	ASTM D5453			<<1 ppm	<<1 ppm	<<1 ppm	<<1 ppm	<<1 ppm
Chưng IBP	°C	ASTM D86	237	305	200	230	250	275	300
Chưng FBP	°C	ASTM D86	287	364	237	265	285	320	350
Điểm cháy	°C	ASTM D93	100	154	76	103	112	135	157
Điểm anilin	°C	ASTM D611	76	91	70,0	79	84	93	101
Độ nhớt ở 40°C	mm ² /s	ASTM D445	3,0	7,7	1,7	2,4	2,8	4,1	6,0
Điểm rót °C	°C	ASTM D97	-40	-6		-50	-40	-18	-2
Chất thơm	ppm	Phương pháp UV	420	19000	< 20 ppm	< 20 ppm	< 20 ppm	< 50 ppm	< 100 ppm
naphthen	% khối lượng	Phương pháp GC	78,9	68,7	62,3	59,6	51,5	42,2	36,6
mononaphten	% khối lượng	Phương pháp GC	25,3	24,8	24,1	26,0	22,7	21,6	18,7
polynaphten	% khối lượng	Phương pháp GC	53,6	43,9	38,2	33,6	28,8	20,7	17,9
parafin	% khối lượng	Phương pháp GC	21,1	29,3	37,7	40,5	48,5	57,8	63,4
iso-parafin	% khối lượng	Phương pháp GC	15,1	23,2	32,8	35,0	41,0	48,6	52,4
n-parafin	% khối lượng	Phương pháp GC	6,0	6,1	4,9	5,5	7,5	9,2	11,0

Sự so sánh giữa các sản phẩm của giải pháp kỹ thuật đã biết với các sản phẩm của sáng chế thấy rằng:

- sản phẩm theo sáng chế không chứa lưu huỳnh và có lượng chất thơm rất thấp,
- lượng chất thơm của sản phẩm theo sáng chế thấp hơn nhiều so với lượng chất thơm của sản phẩm theo giải pháp kỹ thuật đã biết (nhỏ hơn 100ppm thay vì khoảng 2000ppm đối với khoảng sôi cao nhất),
- màu Saybolt trên 30, là cần thiết cho nhiều ứng dụng như các dung dịch dùng để bảo vệ mùa màng và dùng trong dược phẩm hoặc ma tít hoặc chất bịt kín. Không thu được các sản phẩm theo giải pháp kỹ thuật đã biết đối với các khoảng sôi cao nhất.

Ngoài ra, thành phần theo isoparafin và naphten là khác nhau.

Ví dụ 2.

Mục đích của ví dụ này là mô tả quy trình điều chế dung dịch hydrocacbon theo sáng chế bằng cách sử dụng hai hoặc ba công đoạn hydro hóa.

Các điều kiện vận hành đối với bước hydro hóa được tiến hành trong hai hoặc ba công đoạn được nêu trong bảng 2 dưới đây. Cùng một nguyên liệu đã được xử lý theo hai quy trình có thể thực hiện: nguyên liệu là phân chung đã hydrocracking có lượng lưu huỳnh nhỏ hơn 1 ppm và tổng lượng chất thơm nằm trong khoảng từ 1 đến 20%, và khoảng chưng từ 210 đến 350°C.

Bảng 2 cũng thể hiện tỷ lệ giữa hai phương án, trong đó tỷ lệ này là tỷ lệ đạt được về mặt kỹ thuật, tính đến yêu cầu thay thế chất xúc tác và số thiết bị hydro hóa dừng hoạt động trong một khoảng thời gian nhất định (trong ví dụ này: 5 năm vận hành). Tỷ lệ này được biểu thị theo % và là tổng của % tính theo chất xúc tác (trong đó % cao là ít giá trị hơn so với % thấp) và % tính theo sự dừng thiết bị (trong đó % cao là ít giá trị hơn so với % thấp). % chất xúc tác biểu thị nhu cầu thay thế (và gián tiếp là chi phí) và % dừng thiết bị biểu thị số lần dừng thiết bị cần thiết (và vì vậy cũng gián tiếp là chi phí).

Bảng 2

	Chất xúc tác %	Nhiệt độ °C		Áp suất	Tỷ lệ kỹ thuật ba công đoạn/hai công đoạn		
	Tỷ lệ khối lượng	Vào	Ra	Bar tuyệt đối	Chất xúc tác/năm	Dừng thiết bị	Tổng
Hai công đoạn							
Thiết bị phản ứng thứ nhất	0,1	130	160	110	41%	53%	94%
Thiết bị phản ứng thứ hai	0,9	157	161	105	3%	5%	6%
Ba công đoạn							
Thiết bị phản ứng thứ nhất	0,15	130	155	106	38%	35%	73%
Thiết bị phản ứng thứ hai	0,3	155	158	105	3%	3%	6%
Thiết bị phản ứng thứ ba	0,55	158	156,5	103	0,5%	0,5%	1%

Theo bảng trên, rõ ràng là có thể giảm tỷ lệ kỹ thuật khoảng 20%. Lợi ích kinh tế tương tự cũng đạt được, bằng cách sử dụng ba thiết bị phản ứng thay vì hai thiết bị phản ứng, do giảm chi phí thay thế chất xúc tác và giảm số lần dừng thiết bị hydro hóa trong một khoảng thời gian nhất định (trong ví dụ này: 5 năm hoạt động). Vì vậy, quy trình ba công đoạn có ưu điểm hơn so với quy trình hai công đoạn.

Yêu cầu bảo hộ

1. Quy trình hydro hóa nguyên liệu có lượng lưu huỳnh thấp chứa lưu huỳnh với lượng nhỏ hơn 15ppm thành các dung dịch hydrocacbon có lượng lưu huỳnh rất thấp và lượng chất thơm rất thấp chứa lưu huỳnh với lượng nhỏ hơn 5ppm và có lượng chất thơm nhỏ hơn 100ppm, sôi trong khoảng nhiệt độ từ 100 đến 400°C và có khoảng sôi không lớn hơn 80°C, bao gồm bước hydro hóa nguyên liệu này có dùng chất xúc tác ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 80 đến 180°C và ở áp suất nằm trong khoảng từ 60 đến 160 bar (6000 đến 16000 KPa), trong hai hoặc ba công đoạn hydro hóa với chất xúc tác chứa niken.
2. Quy trình theo điểm 1, trong đó các dung dịch chứa chất thơm với lượng nhỏ hơn 50ppm.
3. Quy trình theo điểm 1, trong đó các dung dịch sôi trong khoảng nhiệt độ từ 150 đến 400°C.
4. Quy trình theo điểm 1, trong đó các dung dịch có khoảng sôi nhỏ hơn 75°C.
5. Quy trình theo điểm 1, trong đó các dung dịch có lượng lưu huỳnh nhỏ hơn 3ppm.
6. Quy trình theo điểm 1, trong đó vận tốc thể tích chất lỏng mỗi giờ (liquid hourly space velocity-LSHV) nằm trong khoảng từ 0,2 đến 5h⁻¹.
7. Quy trình theo điểm 1, trong đó tốc độ xử lý nằm trong khoảng từ 100 đến 300 Nm³/tấn nguyên liệu.
8. Quy trình theo điểm 1, trong đó chất xúc tác là chất xúc tác mang niken.
9. Quy trình theo điểm 1, trong đó nhiệt độ là dưới 180°C, và áp suất là trên 60 bar (6000 KPa).

10. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này bao gồm ba công đoạn hydro hóa.
11. Quy trình theo điểm 10, trong đó lượng chất xúc tác trong ba công đoạn hydro hóa là theo tỷ lệ phần trăm khối lượng 5%-50%/10%-70%/25%-85%.
12. Quy trình theo điểm 11, trong đó lượng chất xúc tác trong ba công đoạn hydro hóa là theo tỷ lệ phần trăm khối lượng 7%-25%/15%-35%/40%-78%.
13. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này bao gồm hai công đoạn hydro hóa.
14. Quy trình theo điểm 13, trong đó lượng chất xúc tác trong hai công đoạn là theo tỷ lệ phần trăm khối lượng 5%-50%/50%-95%.
15. Quy trình theo điểm 14, trong đó lượng chất xúc tác trong hai công đoạn là theo tỷ lệ phần trăm khối lượng 7%-40%/60%-93%.
16. Quy trình theo điểm 10, trong đó công đoạn thứ nhất được thực hiện trong thiết bị phản ứng dạng bể.
17. Quy trình theo điểm 1, trong đó nguyên liệu có lượng lưu huỳnh thấp chứa lưu huỳnh với lượng nhỏ hơn 8ppm.
18. Quy trình theo điểm 1, trong đó nguyên liệu có lượng lưu huỳnh thấp chứa chất thơm với lượng nhỏ hơn 70%.
19. Quy trình theo điểm 1, trong đó nguyên liệu có lượng lưu huỳnh thấp chứa chất thơm với lượng lớn hơn 20%.
20. Quy trình theo điểm 1, trong đó nguyên liệu có lượng lưu huỳnh thấp là dầu gazoin ở chân không đã hydrocracking, tùy ý kết hợp với dòng cracking xúc tác tầng sôi (FCC) và/hoặc phân chưng ở áp suất khí quyển đã xử lý bằng hydro.

21. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này còn bao gồm công đoạn tách, nhờ đó hydro chưa phản ứng được thu hồi và dòng sản phẩm đã hydro hóa được thu hồi.
22. Quy trình theo điểm 21, trong đó hydro chưa phản ứng được tái tuần hoàn ít nhất một phần vào đầu vào của quy trình.
23. Quy trình theo điểm 21, trong đó dòng sản phẩm đã hydro hóa được tái tuần hoàn ít nhất một phần vào đầu vào của quy trình.
24. Quy trình theo điểm 21, trong đó công đoạn tách bao gồm ba bộ tách được phân cấp theo áp suất giảm.
25. Quy trình theo điểm 24, trong đó áp suất trong bộ tách cuối bằng áp suất khí quyển.
26. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này còn bao gồm bước phân đoạn sơ bộ nguyên liệu có lượng lưu huỳnh thấp trước khi hydro hóa thành các phân đoạn nguyên liệu có lượng lưu huỳnh thấp có khoảng sôi nhỏ hơn 90°C, tiếp đó được hydro hóa.
27. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này còn bao gồm bước phân đoạn sản phẩm đã hydro hóa thành các dung dịch có khoảng sôi xác định.
28. Quy trình theo điểm 27, trong đó bước phân đoạn được thực hiện ở áp suất chân không nằm trong khoảng từ 10 đến 50 mbar (1 đến 5 Kpa) tuyệt đối.
29. Quy trình theo điểm 1, trong đó các dung dịch tạo ra có:
lượng naphten nhỏ hơn 65% khối lượng; và/hoặc
lượng polynaphten nhỏ hơn 40% khối lượng; và/hoặc
lượng parafin lớn hơn 30% khối lượng; và/hoặc
lượng isoparafin lớn hơn 25% khối lượng.

30. Sản phẩm chứa dung dịch hydrocacbon có điểm sôi ban đầu trên 300°C, chứa lưu huỳnh với lượng nhỏ hơn 5ppm, có lượng chất thơm nhỏ hơn 100ppm, và có khoảng sôi không lớn hơn 80°C, được điều chế bằng quy trình theo điểm 1, trong đó sản phẩm này được chọn từ nhóm bao gồm dung dịch khoan, dung môi công nghiệp, dung dịch phủ, chế phẩm thuốc nổ, chế phẩm tháo khuôn bê tông, chất kết dính, mực in, dung dịch gia công kim loại, dung dịch cắt, dầu cán, dung dịch gia công cơ khí bằng phóng điện (electro discharge machining - EDM), chất bôi trơn chống gỉ trong công nghiệp, dầu pha loãng, chất bịt kín hoặc chế phẩm polyme với silicon, chất không chế nhớt trong các chế phẩm polyvinyl clorua được dẻo hóa, nhựa, dung dịch bảo vệ mùa màng, dược phẩm, chế phẩm sơn, các polyme dùng để xử lý nước, bột nhào in hoặc sản xuất giấy, và dung môi làm sạch.

31. Quy trình theo điểm 13, trong đó công đoạn thứ nhất được tiến hành trong thiết bị phản ứng dạng bể.

FIG.1

