



(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) 

1-0019900

(51)<sup>7</sup> C10G 35/10, 35/06

(13) B

(21) 1-2015-00508

(22) 10.07.2013

(86) PCT/US2013/049906 10.07.2013

(87) WO2014/011759 16.01.2014

(30) 13/547,807 12.07.2012 US

(45) 25.10.2018 367

(43) 27.04.2015 325

(73) LUMMUS TECHNOLOGY INC. (US)

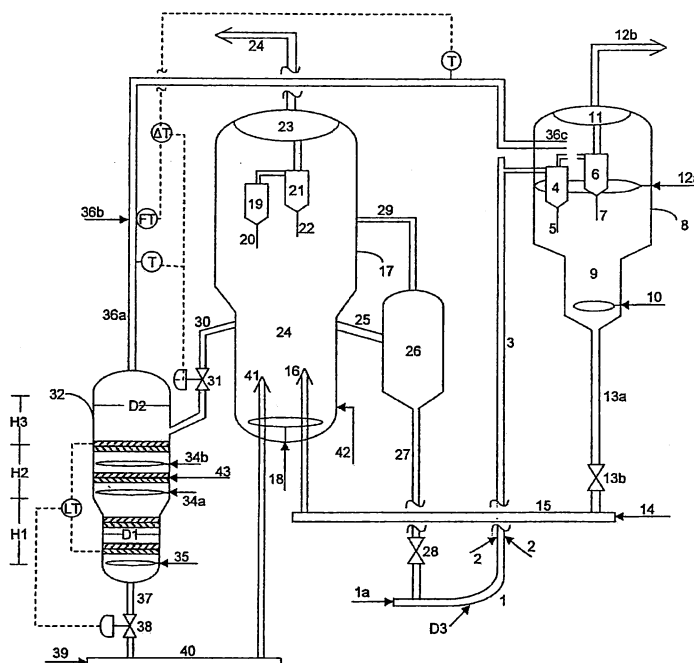
1515 Broad Street, Bloomfield, NJ 07003-3096, United States of America

(72) MARRI, Rama, Rao (IN), SONI, Dalip, Singh (US), KUMAR, Pramod (IN)

(74) Công ty TNHH T&T INVENMARK Sở hữu trí tuệ Quốc tế (T&T INVENMARK CO., LTD.)

#### (54) QUY TRÌNH CRACKING XÚC TÁC HYDROCARBON

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình và thiết bị cracking xúc tác tầng sôi để chuyển hóa hiệu quả nguyên liệu hydrocarbon nặng thành olefin nhẹ, hợp chất thơm và xăng. Thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều vận hành theo chế độ tầng sôi hoặc tầng sôi chảy rối được tích hợp với thiết bị phản ứng cracking xúc tác tầng sôi kiểu ống thẳng đứng. Nguyên liệu hydrocarbon nặng được cracking xúc tác thành naphtha và olefin nhẹ trong thiết bị phản ứng kiểu ống thẳng đứng, thiết bị phản ứng kiểu dòng cùng chiều. Để tăng hiệu suất và độ chọn lọc olefin nhẹ, sản phẩm hydrocarbon đã cracking từ thiết bị phản ứng kiểu ống thẳng đứng, như các sản phẩm hydrocarbon có 4 nguyên tử cacbon và naphtha, có thể được tái tuần hoàn và xử lý trong thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều. Việc tích hợp thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều với thiết bị phản ứng cracking xúc tác tầng sôi kiểu ống thẳng đứng thông thường và hệ thống tái sinh chất xúc tác có thể khắc phục các vấn đề cân bằng nhiệt thường liên quan đến quy trình cracking hai giai đoạn, có thể làm tăng đáng kể hiệu suất chuyển hóa chung và hiệu suất olefin nhẹ, và/hoặc có thể làm tăng khả năng xử lý nguyên liệu nặng.



### **Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập**

Nói chung, sáng chế đề cập đến quy trình crackinh xúc tác tầng sôi để làm tăng đến mức tối đa hiệu suất chuyển hóa nguyên liệu hydrocacbon nặng, như dầu gazoin chân không và/hoặc cặn dầu nặng thành olefin nhẹ như propylen và etylen với hiệu suất rất cao, hợp chất thơm và xăng có chỉ số octan cao.

### **Tình trạng kỹ thuật của sáng chế**

Trong thời gian gần đây, việc sản xuất olefin nhẹ bằng quy trình crackinh xúc tác tầng sôi (fluid catalytic cracking: FCC) đã được coi là một trong các vấn đề hấp dẫn nhất. Yêu cầu kỹ thuật đối với nhiên liệu ngày càng trở nên nghiêm ngặt do các quy định chặt chẽ hơn về môi trường. Ngoài ra, có nhu cầu liên tục tăng đối với các hợp chất hóa dầu cơ bản như propylen, etylen, và hợp chất thơm (benzen, toluen, xylen, v.v.). Hơn nữa, việc tích hợp nhà máy lọc dầu với tổ hợp hóa dầu đã trở thành lựa chọn ưu tiên vì cả lý do kinh tế lẫn môi trường. Xu hướng toàn cầu cũng cho thấy rằng có nhu cầu gia tăng đối với phân cắt giữa (diezel) so với nhu cầu đối với sản phẩm xăng. Để tăng đến mức tối đa hiệu suất phân cắt giữa của quy trình FCC thông thường, cần thực hiện quy trình FCC ở nhiệt độ thiết bị phản ứng thấp hơn; cũng cần sử dụng các chế phẩm xúc tác khác nhau. Việc vận hành ở nhiệt độ thấp hơn sẽ làm giảm hiệu suất olefin nhẹ và giảm lượng nguyên liệu của thiết bị alkyl hóa.

Một số quy trình xúc tác tầng sôi đã được phát triển trong hai thập kỷ qua để phù hợp với nhu cầu thay đổi của thị trường. Ví dụ, US7479218 bộc lộ hệ thống thiết bị phản ứng xúc tác tầng sôi, trong đó thiết bị phản ứng kiểu ống đứng được chia thành hai phần có bán kính khác nhau để làm tăng độ chọn lọc của quá trình sản xuất olefin nhẹ. Phần thứ nhất của thiết bị phản ứng kiểu ống đứng có bán kính nhỏ hơn được sử dụng để crackinh các phân tử của nguyên liệu nặng thành sản phẩm naphta. Phần có bán kính lớn hơn là phần thứ hai của thiết bị phản ứng kiểu ống đứng được sử dụng để crackinh tiếp các sản phẩm naphta thành olefin nhẹ như propylen, etylen v.v.. Mặc dù khái niệm hệ thống phản ứng là khá đơn giản, độ chọn lọc olefin nhẹ bị hạn chế do các nguyên nhân sau: (1) dòng nguyên liệu naphta tiếp xúc với chất xúc tác đã

cốc hóa hoặc đã bị khử hoạt tính một phần; (2) nhiệt độ trong phần thứ hai của thiết bị phản ứng thấp hơn nhiều so với phần thứ nhất do bản chất thu nhiệt của phản ứng trong cả hai phần; và (3) không cần năng lượng hoạt hóa cao để crackinh nguyên liệu nhẹ so với khi crackinh hydrocacbon nặng.

US6106697, US7128827, và US7323099 sử dụng thiết bị crackinh xúc tác tầng sôi (FCC) hai giai đoạn để cho phép kiểm soát ở mức cao quá trình crackinh chọn lọc hydrocacbon nặng và các dòng nguyên liệu naphta. Thiết bị FCC giai đoạn thứ nhất bao gồm thiết bị phản ứng kiểu ống thẳng đứng, thiết bị cất phần nhẹ và thiết bị tái sinh để chuyển hóa nguyên liệu dầu gazoin/hydrocacbon nặng thành sản phẩm có khoảng nhiệt độ sôi naphta, với sự có mặt của chất xúc tác zeolit loại Y có lỗ xốp lớn. Thiết bị FCC giai đoạn thứ hai có cấu hình/tổ hợp thiết bị tương tự được sử dụng để crackinh xúc tác dòng naphta tái tuần hoàn từ giai đoạn thứ nhất. Chắc chắn là thiết bị FCC giai đoạn thứ hai sử dụng chất xúc tác loại ZSM-5 (zeolit có lỗ xốp nhỏ) để làm tăng độ chọn lọc olefin nhẹ. Mặc dù giải pháp này có mức độ kiểm soát nguyên liệu, chất xúc tác, và khả năng lựa chọn và tối ưu hóa cửa sổ vận hành là cao theo nghĩa rộng, quá trình xử lý nguyên liệu naphta ở giai đoạn thứ hai tạo ra lượng than cốc rất nhỏ, không đủ để duy trì cân bằng nhiệt. Quá trình này cần nhiệt từ nguồn bên ngoài để có nhiệt độ đủ cao trong thiết bị tái sinh để đạt được hiệu quả đốt cháy tốt và để cung cấp nhiệt cho quá trình làm bay hơi nguyên liệu và phản ứng thu nhiệt. Thông thường, dầu đèn xi được đốt cháy trong thiết bị tái sinh của thiết bị FCC giai đoạn thứ hai, điều này dẫn tới sự khử hoạt tính chất xúc tác quá mức do nhiệt độ của hạt chất xúc tác cao hơn và do các điểm nóng.

US7658837 bộc lộ quy trình và thiết bị để tối ưu hóa hiệu suất sản phẩm của quy trình FCC bằng cách sử dụng một phần tầng cất phần nhẹ thông thường làm thiết bị cất phần nhẹ phản ứng. Quá trình cất phần nhẹ phản ứng này của thiết bị phản ứng thứ hai làm giảm hiệu quả cất phần nhẹ ở mức độ nào đó và do đó có thể dẫn tới lượng than cốc cấp cho thiết bị tái sinh tăng lên. Hiệu suất và độ chọn lọc sản phẩm cũng có thể bị ảnh hưởng do nguyên liệu tiếp xúc với chất xúc tác đã cốc hóa hoặc đã bị khử hoạt tính. Ngoài ra, nhiệt độ của thiết bị cất phần nhẹ phản ứng không thể thay đổi theo cách độc lập do nhiệt độ phần trên của ống thẳng đứng được kiểm soát trực tiếp để duy trì tập hợp điều kiện mong muốn trong phần ống thẳng đứng này.

US2007/0205139 bộc lộ quy trình bơm nguyên liệu hydrocacbon qua bộ phân phối thứ nhất nằm ở phần dưới của ống thẳng đứng để làm tăng đến mức tối đa hiệu suất xăng. Nếu mục đích là để tăng đến mức tối đa lượng olefin nhẹ, nguyên liệu được bơm ở phần trên của ống thẳng đứng qua hệ thống phân phối nguyên liệu tương tự nhằm làm giảm thời gian lưu của hơi hydrocacbon trong ống thẳng đứng.

WO2010/067379 liên quan đến phương pháp làm tăng hiệu suất propylen và etylen bằng cách bơm dòng naphta có 4 nguyên tử cacbon và dòng naphta olefin trong vùng trên của ống thẳng đứng bên dưới vùng bơm nguyên liệu hydrocacbon nặng. Các dòng này không chỉ làm tăng hiệu suất olefin nhẹ mà còn tác dụng như môi trường để vận chuyển chất xúc tác thay vì vận chuyển hơi nước. Điều này giúp làm giảm mức độ khử hoạt tính của chất xúc tác bởi nhiệt. Tuy nhiên, quy trình này không thay đổi linh hoạt điều kiện vận hành như nhiệt độ và WHSV trong vùng trên, đây là các thông số quan trọng đối với quá trình crackinh các dòng nguyên liệu nhẹ. Điều này có thể dẫn đến sự giảm độ chọn lọc olefin nhẹ cần thiết.

US6869521 bộc lộ rằng việc cho nguyên liệu có nguồn gốc từ sản phẩm FCC (cụ thể là naphta) tiếp xúc với chất xúc tác trong thiết bị phản ứng thứ hai hoạt động ở chế độ tạo tầng sôi nhanh là hữu ích để thúc đẩy các phản ứng chuyển hydro và cũng hữu ích để kiểm soát phản ứng crackinh xúc tác.

US7611622 bộc lộ quy trình FCC sử dụng ống thẳng đứng kép để chuyển hóa nguyên liệu chứa 3 nguyên tử cacbon/4 nguyên tử cacbon thành hợp chất thơm. Nguyên liệu hydrocacbon thứ nhất và thứ hai được cung cấp cho các ống thẳng đứng thứ nhất và thứ hai tương ứng với sự có mặt của chất xúc tác được làm giàu gali và ống thẳng đứng thứ hai vận hành ở nhiệt độ phản ứng cao hơn so với ống thẳng đứng thứ nhất.

US5944982 bộc lộ quy trình xúc tác với ống thẳng đứng kép để sản xuất xăng có hàm lượng lưu huỳnh thấp và chỉ số octan cao. Ống thẳng đứng thứ hai được sử dụng để tái tuần hoàn naphta nặng và dầu tuần hoàn nhẹ (light cycle oil: LCO) sau khi xử lý bằng hydro để làm tăng đến mức tối đa hiệu suất xăng và chỉ số octan.

US20060231461 bộc lộ quy trình làm tăng đến mức tối đa hiệu suất sản xuất dầu tuần hoàn nhẹ hoặc phần cắt giữa và olefin nhẹ. Quy trình này sử dụng hệ hai thiết bị phản ứng, trong đó thiết bị phản ứng thứ nhất (ống thẳng đứng) được sử dụng để

crackinh nguyên liệu dầu gazoin chủ yếu thành LCO và thiết bị phản ứng thứ hai kiểu tầng sôi pha đặc đồng thời được sử dụng để crackinh naphta tái tuần hoàn từ thiết bị phản ứng thứ nhất. Quy trình này bị giới hạn bởi tính chọn lọc của chất xúc tác và không thu được lượng olefin mong muốn trong phân đoạn naphta do thiết bị phản ứng thứ nhất được vận hành ở nhiệt độ phản ứng thấp hơn đáng kể.

CN 102 086 402A bộc lộ phương pháp crackinh xúc tác bao gồm các bước: (1) cho nguyên liệu dầu nặng vào vùng phản ứng thứ nhất của thiết bị phản ứng kiểu ống thẳng đứng và trộn và cho nguyên liệu dầu nặng này tiếp xúc với chất tái sinh để thực hiện phản ứng trong điều kiện crackinh xúc tác; và (2) cho nguyên liệu hydrocacbon nhẹ vào thiết bị phản ứng kiểu tầng từ đỉnh thiết bị và tiếp xúc với dòng chất tái sinh khác đi vào thiết bị phản ứng này từ đỉnh thiết bị theo dòng ngược chiều để phản ứng. Sau khi phản ứng, chất xúc tác được cất phần nhẹ và cung cấp cho vùng phản ứng thứ hai của thiết bị phản ứng kiểu ống thẳng đứng để trộn lẫn, cho chất xúc tác này tiếp xúc với khí dầu mỏ và chất xúc tác trong ống thẳng đứng để phản ứng xảy ra. Sau khi phản ứng, khí dầu mỏ và chất xúc tác này được tách ra, chất xúc tác đã tách được cất phần nhẹ, tái sinh và tái tuần hoàn, và khí dầu mỏ đã tách được tách tiếp để thu được các sản phẩm như khí hóa lỏng, xăng và dầu diezen.

US4717466 bộc lộ quy trình FCC sử dụng hệ chất xúc tác hỗn hợp bao gồm zeolit Y làm thành phần chất xúc tác thứ nhất và ZSM-5 làm thành phần chất xúc tác thứ hai. Trong quy trình này, nguyên liệu hydrocacbon nặng thứ nhất thiếu hydro được crackinh trong ống thẳng đứng thứ nhất để tạo ra chất có khoảng sôi của xăng và một hoặc nhiều hydrocacbon nhẹ và nguyên liệu hydrocacbon thứ hai giàu hydro được crackinh trong vùng đáy của ống thẳng đứng thứ hai. Cụ thể, sự khác nhau ở một hoặc nhiều đặc tính vật lý (tức là tỷ trọng trung bình, cỡ hạt trung bình và/hoặc dạng hạt) của các thành phần xúc tác thứ nhất và thứ hai cho phép kéo dài thời gian lưu của thành phần chất xúc tác thứ hai trong vùng đáy của ống thẳng đứng thứ hai và, tùy ý tách các thành phần chất xúc tác này trong vùng cất phần nhẹ thông thường, khả năng này cho phép làm giảm tốc độ lưu thông của thành phần chất xúc tác thứ hai đã bị khử hoạt tính chứa lượng than cốc ít hơn qua vùng tái sinh, và do đó duy trì được hoạt tính xúc tác của nó.

### **Bản chất kỹ thuật của sáng chế**

Mục đích của sáng chế đề xuất quy trình crackinh xúc tác tầng sôi để làm tăng đến mức tối đa hiệu suất chuyển hóa nguyên liệu hydrocacbon nặng, như dầu gazoin chân không và/hoặc cặn dầu nặng thành olefin nhẹ như propylen và etylen với hiệu suất rất cao, hợp chất thơm và xăng có chỉ số octan cao.

Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng có thể sử dụng hệ thống hai thiết bị phản ứng để crackinh hydrocacbon, kể cả crackinh phân đoạn có 4 nguyên tử cacbon ( $C_4$ ), phân đoạn có 5 nguyên tử cacbon ( $C_5$ ), phân đoạn naphta, metanol, v.v. để sản xuất olefin nhẹ, trong đó hệ thống hai thiết bị phản ứng này không có các nhược điểm về tính chọn lọc và khả năng vận hành, đáp ứng các yêu cầu về cân bằng nhiệt, và còn duy trì số lượng thiết bị ít. Do đó, sáng chế đề xuất thiết bị phản ứng kiểu ống thẳng đứng thông thường kết hợp với thiết bị phản ứng tầng sôi chảy rối/tạo bọt khí kiểu dòng ngược được thiết kế sử dụng để làm tăng đến mức tối đa hiệu suất olefin nhẹ. Dòng đi ra của thiết bị phản ứng kiểu ống thẳng đứng và thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược được xử lý trong bể tách chất xúc tác thông thường, và chất xúc tác đã sử dụng trong mỗi thiết bị phản ứng kiểu ống đứng và thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều được tái sinh trong bể tái sinh chất xúc tác thông thường. Hệ thống này là hữu hiệu để duy trì hoạt tính crackinh cao, khắc phục vấn đề cân bằng nhiệt, và còn làm tăng hiệu suất và độ chọn lọc olefin nhẹ từ các dòng hydrocacbon khác nhau, nhưng lại đơn giản hóa phần cứng của thiết bị và bước tái sinh sản phẩm như sẽ được mô tả chi tiết hơn dưới đây.

Theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất quy trình crackinh xúc tác hydrocacbon, bao gồm bước tái sinh chất xúc tác đã sử dụng bao gồm chất xúc tác crackinh thứ nhất có cỡ hạt trung bình và tỷ trọng thứ nhất và chất xúc tác crackinh thứ hai có cỡ hạt trung bình và tỷ trọng thứ hai trong bể tái sinh chất xúc tác để tạo ra chất xúc tác đã tái sinh. Cỡ hạt trung bình của chất xúc tác crackinh thứ nhất là nhỏ hơn cỡ hạt trung bình của chất xúc tác crackinh thứ hai. Chất xúc tác crackinh thứ nhất là chất xúc tác zeolit loại Y và chất xúc tác crackinh thứ hai là chất xúc tác ZSM-5. Nguyên liệu hydrocacbon thứ nhất được cho tiếp xúc theo dòng cùng chiều với phần thứ nhất của chất xúc tác đã tái sinh trong thiết bị phản ứng kiểu ống thẳng đứng để tạo ra dòng đi

ra thứ nhất bao gồm sản phẩm hydrocacbon đã crackinh thứ nhất và phân đoạn chất xúc tác hỗn hợp đã sử dụng. Phần thứ hai của chất xúc tác đã tái sinh được nạp vào thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều, trong đó đồng thời thực hiện các quá trình sau: (i) chất xúc tác crackinh thứ nhất được tách ra khỏi chất xúc tác crackinh thứ hai dựa trên ít nhất một thông số trong số tỷ trọng và cỡ hạt; (ii) nguyên liệu hydrocacbon thứ hai được cho tiếp xúc theo dòng ngược chiều với chất xúc tác crackinh thứ hai để tạo ra sản phẩm hydrocacbon đã crackinh thứ hai; (iii) nguyên liệu hydrocacbon thứ hai được cho tiếp xúc theo dòng cùng chiều với chất xúc tác crackinh thứ nhất; (iv) dòng đi ra thứ hai được thu hồi từ thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều bao gồm sản phẩm hydrocacbon đã crackinh thứ hai và chất xúc tác crackinh thứ nhất; và (v) dòng đi ra thứ ba được thu hồi bao gồm chất xúc tác thứ hai đã sử dụng. Dòng đi ra thứ nhất và dòng đi ra thứ hai được nạp vào bể tách để tách phân đoạn chất xúc tác hỗn hợp đã sử dụng và chất xúc tác crackinh thứ nhất đã tách được ra khỏi các sản phẩm hydrocacbon đã crackinh thứ nhất và thứ hai. Các chất xúc tác đã tách ra này được nạp từ bể tách vào bể tái sinh chất xúc tác dưới dạng chất xúc tác đã sử dụng.

Các phương án và ưu điểm khác sẽ trở nên rõ ràng từ phần mô tả sau đây và yêu cầu bảo hộ kèm theo.

### **Mô tả vắn tắt hình vẽ**

Fig.1 là giản đồ thể hiện quy trình crackinh hydrocacbon và sản xuất olefin nhẹ theo một hoặc nhiều phương án theo sáng chế.

### **Mô tả chi tiết sáng chế**

Theo một khía cạnh, các phương án ở đây đề cập đến quy trình và thiết bị crackinh xúc tác tầng sôi để làm tăng đến mức tối đa hiệu suất chuyển hóa nguyên liệu hydrocacbon nặng, như dầu gazoin chân không và/hoặc phần cặn dầu nặng thành olefin nhẹ như propylen và etylen, hợp chất thơm và xăng có chỉ số octan cao hoặc phần cất giữa, với hiệu suất rất cao trong khi đồng thời làm giảm đến mức tối thiểu hiệu suất sản phẩm đáy nặng hơn. Để đạt được mục đích này, thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều vận hành theo kiểu sục khí hoặc tạo tầng sôi chảy rối được tích hợp với thiết bị phản ứng crackinh xúc tác tầng sôi thông thường, như thiết bị phản ứng

kiểu ống thẳng đứng. Nguyên liệu hydrocacbon nặng được crackinh xúc tác thành naphta, phần cất giữa và olefin nhẹ trong thiết bị phản ứng kiểu ống thẳng đứng, thiết bị này là thiết bị phản ứng kiểu dòng cùng chiều với dòng khí. Để tăng hiệu suất và độ chọn lọc olefin nhẹ (etylen và propylen), sản phẩm hydrocacbon đã crackinh từ thiết bị phản ứng kiểu ống thẳng đứng, như hydrocacbon có 4 nguyên tử cacbon và hydrocacbon naphta (olefin và parafin), có thể được tái tuần hoàn và xử lý trong thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều. Theo cách khác hoặc ngoài ra, các dòng nguyên liệu từ bên ngoài, như phân đoạn có 4 nguyên tử cacbon của các quá trình khác như thiết bị crackinh bằng hơi nước, thiết bị phản ứng trao đổi, hoặc thiết bị cốc hóa chậm, và các dòng naphta của quá trình cốc hóa chậm, phần ngưng làm giảm độ nhớt hoặc phần ngưng khí tự nhiên, có thể được xử lý trong thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều để tạo ra olefin nhẹ, như etylen và propylen. Việc tích hợp thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều với thiết bị phản ứng FCC kiểu ống thẳng đứng thông thường theo các phương án được bộc lộ ở đây có thể khắc phục được các nhược điểm của các quy trình đã biết, có thể làm tăng đáng kể hiệu suất chuyển hóa chung và hiệu suất olefin nhẹ, và/hoặc có thể làm tăng khả năng xử lý nguyên liệu nặng.

Việc tích hợp thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều với thiết bị phản ứng FCC kiểu ống thẳng đứng thông thường theo các phương án được bộc lộ ở đây có thể được tạo thuận lợi bằng cách (a) sử dụng bể tái sinh chất xúc tác thông thường, (b) sử dụng hai loại chất xúc tác, một loại chất xúc tác có tính chọn lọc đối với quá trình crackinh hydrocacbon nặng, như dầu gazoin chân không, dầu gazoin chân không nặng, phần cặn nặng của đáy tháp chưng cất ở áp suất khí quyển, và loại chất xúc tác còn lại có tính chọn lọc đối với quá trình crackinh hydrocacbon có 4 nguyên tử cacbon và các hydrocacbon naphta để sản xuất olefin nhẹ, và (c) sử dụng thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều để tách hai loại chất xúc tác có lợi cho sự tiếp xúc của nguyên liệu có 4 nguyên tử cacbon hoặc nguyên liệu naphta với chất xúc tác có tính chọn lọc đối với quá trình crackinh nguyên liệu này và tạo ra olefin nhẹ.

Chất xúc tác crackinh thứ nhất là chất xúc tác zeolit loại Y có thể dùng để crackinh nguyên liệu hydrocacbon nặng. Chất xúc tác crackinh thứ hai là chất xúc tác ZSM-5 có thể dùng để crackinh hydrocacbon có 4 nguyên tử cacbon hoặc các hydrocacbon naphta và có tính chọn lọc đối với quá trình sản xuất olefin nhẹ. Để tạo

điều kiện thuận lợi cho các hệ thống hai thiết bị phản ứng được bộc lộ ở đây, chất xúc tác crackinh thứ nhất có thể có cỡ hạt trung bình và tỷ trọng thứ nhất nhỏ hơn và nhẹ hơn so với cỡ hạt trung bình và tỷ trọng của chất xúc tác crackinh thứ hai, sao cho các chất xúc tác này có thể được tách riêng dựa trên tỷ trọng và kích thước (ví dụ, dựa trên tốc độ cuối hoặc các đặc tính khác của hạt chất xúc tác).

Trong bể tái sinh chất xúc tác, chất xúc tác đã sử dụng thu hồi được từ cả thiết bị phản ứng kiểu ống đứng lẫn thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều được tái sinh. Sau khi tái sinh, phần thứ nhất của chất xúc tác hỗn hợp này có thể được nạp từ bể tái sinh vào thiết bị phản ứng kiểu ống thẳng đứng (thiết bị phản ứng kiểu dòng cùng chiều). Phần thứ hai của chất xúc tác hỗn hợp này có thể được nạp từ bể tái sinh cho thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều.

Trong thiết bị phản ứng kiểu dòng cùng chiều, nguyên liệu hydrocacbon thứ nhất được cho tiếp xúc với phần thứ nhất của chất xúc tác đã tái sinh để crackinh ít nhất một phần hydrocacbon để tạo ra hydrocacbon nhẹ hơn. Sau đó, dòng đi ra có thể được thu hồi từ thiết bị phản ứng kiểu ống thẳng đứng, dòng đi ra này chứa sản phẩm hydrocacbon đã crackinh thứ nhất và phân đoạn chất xúc tác hỗn hợp đã sử dụng.

Trong thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều, phần thứ hai của chất xúc tác đã được tái sinh đi vào phần trên của thiết bị phản ứng, vùng tách chất xúc tác, tiếp xúc với dòng đi lên của hydrocacbon và hơi nước hoặc môi trường cất phần nhẹ khác. Dòng đi lên của các thành phần lỏng này được duy trì ở tốc độ đủ để tách chất xúc tác crackinh thứ nhất ra khỏi chất xúc tác crackinh thứ hai dựa trên sự khác nhau về ít nhất một thông số trong số tỷ trọng và cỡ hạt của hai chất xúc tác này. Chất xúc tác có cỡ hạt to hơn và nặng hơn có tính chọn lọc đối với quá trình crackinh nguyên liệu hydrocacbon nhẹ đi từ trên xuống và tạo thành tầng pha đặc của các hạt chất xúc tác. Dòng đi xuống chủ yếu là chất xúc tác crackinh thứ hai được cho tiếp xúc theo dòng ngược chiều với nguyên liệu hydrocacbon thứ hai đi lên là phân đoạn có 4 nguyên tử cacbon hoặc phân đoạn naphta nêu trên để crackinh các hydrocacbon này và tạo ra olefin nhẹ như etylen và propylen. Chất xúc tác tiếp tục đi xuống qua vùng phản ứng vào vùng cất phần nhẹ ở đáy, ở đó chất xúc tác được cho tiếp xúc với hơi nước hoặc môi trường cất phần nhẹ khác để tách hydrocacbon đã crackinh và các thành phần nguyên liệu không phản ứng ra khỏi chất xúc tác crackinh thứ hai. Chất xúc tác

crackinh thứ hai đã sử dụng được thu hồi từ đáy của thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều và đưa trở lại bể tái sinh chất xúc tác. Môi trường cất phân nhẹ, sản phẩm hydrocacbon đã crackinh, và chất xúc tác crackinh thứ nhất đã tách ra được thu hồi dưới dạng dòng đi ra từ phần trên của thiết bị phản ứng.

Dòng đi ra thứ hai (sản phẩm hydrocacbon đã crackinh và chất xúc tác crackinh thứ nhất đã tách ra) từ cửa ra của thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều được chuyển tới bể tách qua ống thẳng đứng chạy bằng khí hoạt động theo chế độ tạo tầng sôi bằng khí. Ống thẳng đứng này cũng có thể được sử dụng để nạp lượng bổ sung của nguyên liệu nặng hoặc phân tái tuần hoàn của nguyên liệu từ thiết bị phản ứng giai đoạn thứ nhất (thiết bị phản ứng kiểu ống thẳng đứng). Điều này nhằm hai mục đích. Thứ nhất là chất xúc tác trong đường ống dẫn hơi ra của thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều chủ yếu là chất xúc tác zeolit loại Y, chất này được ưu tiên để crackinh phân tử nguyên liệu nặng thành phần cất giữa (diezel) ở nhiệt độ phản ứng thấp hơn đáng kể. Nhiệt độ phản ứng thấp hơn (475-520°C) là được ưu tiên để làm tăng đến mức tối đa phần cất giữa. Thứ hai là điều này giúp làm nguội (tôi) đồng thời dòng sản phẩm hydrocacbon nhẹ của thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược. Phản ứng crackinh là phản ứng thu nhiệt giúp làm giảm nhiệt độ của hơi sản phẩm đi ra và giảm cả thời gian lưu.

Dòng đi ra thứ nhất (hydrocacbon đã crackinh và chất xúc tác hỗn hợp đã sử dụng từ thiết bị phản ứng kiểu ống thẳng đứng) và dòng đi ra thứ hai (hydrocacbon đã crackinh và chất xúc tác crackinh thứ nhất đã tách ra từ thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều) đều được nạp vào bể tách để tách phần chất xúc tác hỗn hợp đã sử dụng và chất xúc tác crackinh thứ nhất đã tách được ra khỏi sản phẩm hydrocacbon đã crackinh thứ nhất và thứ hai. Sau đó, sản phẩm hydrocacbon đã crackinh, bao gồm olefin nhẹ, hydrocacbon có 4 nguyên tử cacbon, hydrocacbon naphta, và hydrocacbon nặng có thể được tách để thu hồi sản phẩm hoặc phân đoạn sản phẩm mong muốn.

Do đó, các quy trình được bộc lộ ở đây tích hợp thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều và thiết bị phản ứng kiểu ống thẳng đứng, với các bước tách sản phẩm và tái sinh chất xúc tác thông thường, trong đó chất xúc tác sử dụng trong thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều có tính chọn lọc cao đối với quá trình crackinh hydrocacbon có 4 nguyên tử cacbon và các hydrocacbon naphta để tạo ra olefin nhẹ.

Bước tái sinh chất xúc tác thông thường tạo sự cân bằng nhiệt, và bước tách sản phẩm thông thường (bể tách, v.v..) giúp đơn giản hóa các thao tác và giảm số lượng thiết bị, ngoài các ưu điểm khác.

Theo Fig.1, sơ đồ đơn giản hóa thể hiện quy trình crackinh hydrocacbon và sản xuất olefin nhẹ theo các phương án được bộc lộ ở đây được minh họa. Quy trình này bao gồm hệ thống hai thiết bị phản ứng để làm tăng đến mức tối đa hiệu suất chuyển hóa propylen và etylen từ nguyên liệu cận dầu mỏ. Thiết bị phản ứng thứ hai là thiết bị phản ứng kiểu tầng sôi dày đặc có vách ngăn hoặc kết cấu bên trong. Olefin có 4 nguyên tử cacbon và/hoặc naphta nhẹ từ sản phẩm của thiết bị phản ứng thứ nhất hoặc các dòng nguyên liệu tương tự từ nguồn bên ngoài được xử lý trong thiết bị phản ứng thứ hai để làm tăng hiệu suất chuyển hóa olefin nhẹ bao gồm propylen và etylen, và hợp chất thơm/xăng có chỉ số octan cao.

Nguyên liệu cận dầu mỏ nặng được bơm qua một hoặc nhiều bơm nguyên liệu 2 bố trí ở gần đáy của thiết bị phản ứng thứ nhất kiểu ống thẳng đứng 3. Nguyên liệu dầu mỏ nặng này tiếp xúc với chất xúc tác nóng đã tái sinh được đưa vào qua ống nối hình chữ J 1. Chất xúc tác là chất xúc tác trên cơ sở zeolit loại Y, chất này có thể được sử dụng một mình hoặc kết hợp với các chất xúc tác khác, như ZSM-5 hoặc ZSM-11.

Nhiệt cần thiết để làm bay hơi nguyên liệu và/hoặc làm tăng nhiệt độ của nguyên liệu tới nhiệt độ cần thiết của thiết bị phản ứng, như nhiệt độ nằm trong khoảng từ 500°C đến 700°C, và nhiệt cung cấp cho phản ứng thu nhiệt (nhiệt phản ứng) có thể được cung cấp bởi chất xúc tác nóng đã tái sinh đi từ thiết bị tái sinh 17. Áp suất trong thiết bị phản ứng kiểu ống thẳng đứng thứ nhất 3 thường nằm trong khoảng từ 1 barg đến 5 barg (100kPa-500kPa)

Sau khi phần lớn phản ứng crackinh kết thúc, hỗn hợp của các sản phẩm, hơi nguyên liệu chưa chuyển hóa, và chất xúc tác đã sử dụng sẽ đi vào hệ thống xyclon hai giai đoạn đặt trong bể chứa xyclon 8. Hệ thống xyclon hai giai đoạn bao gồm xyclon sơ cấp 4 để tách chất xúc tác đã sử dụng ra khỏi hơi. Chất xúc tác đã sử dụng được tháo vào thiết bị cất phần nhẹ 9 qua chân nhúng 5 của xyclon sơ cấp. Các hạt chất xúc tác mịn bị cuốn theo hơi tách ra từ xyclon sơ cấp 4 và hơi sản phẩm từ thiết bị phản ứng thứ hai 32 được đưa vào qua đường ống 36a và xyclon một giai đoạn 36c, được tách trong xyclon giai đoạn thứ hai 6. Chất xúc tác đã thu hồi được tháo vào thiết

bị cất phần nhẹ 9 qua chân nhúng 7. Hơi từ xyclon giai đoạn thứ hai 6 được thổi qua cửa ra của xyclon thứ cấp nối với khoảng thông gió 11, và tiếp đó được đưa tới thiết bị cất phân đoạn chính/thiết bị sản xuất khí qua đường ống dẫn hơi của thiết bị phản ứng 12b để thu hồi sản phẩm bao gồm olefin mong muốn. Nếu cần, hơi sản phẩm được làm nguội tiếp bằng cách đưa dầu tuần hoàn nhẹ (light cycle oil: LCO) hoặc hơi nước vào qua ống phân phối 12a để làm môi trường tôi.

Chất xúc tác đã sử dụng thu hồi được bằng các chân nhúng 5, 7 được cất phần nhẹ trong tầng thiết bị cất phần nhẹ 9 để loại bỏ hơi trong các khe hở (hơi hydrocacbon bị giữ lại giữa các hạt chất xúc tác) bằng cách cho tiếp xúc với hơi nước đưa vào đáy của thiết bị cất phần nhẹ 9 qua bộ phân phối hơi nước 10 theo kiểu dòng ngược. Sau đó, chất xúc tác đã sử dụng được chuyển tới thiết bị tái sinh 17 qua ống đứng vận chuyển chất xúc tác đã sử dụng 13a và ống nâng 15. Van trượt điều chỉnh chất xúc tác đã sử dụng 13b bố trí trên ống đứng vận chuyển chất xúc tác đã sử dụng 13a được sử dụng để điều chỉnh dòng chất xúc tác từ thiết bị cất phần nhẹ 9 tới thiết bị tái sinh 17. Một phần nhỏ không khí dùng để đốt cháy được đưa vào qua bộ phân phối 14 để giúp vận chuyển dễ dàng chất xúc tác đã sử dụng.

Chất xúc tác đã cốc hóa hoặc đã sử dụng được tháo qua bộ phân phối chất xúc tác đã sử dụng 16 ở giữa tầng pha đặc của thiết bị tái sinh 24. Không khí dùng để đốt cháy được đưa vào qua bộ phân phối không khí 18 nằm ở đáy của tầng thiết bị tái sinh 24. Sau đó, than cốc lắng đọng trên chất xúc tác được đốt cháy trong thiết bị tái sinh 17 bằng cách phản ứng với không khí dùng để đốt cháy. Thiết bị tái sinh 17 có thể hoạt động ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 640°C đến 750°C và áp suất nằm trong khoảng từ 1 barg đến 5 barg (100KPa-500KPa). Hạt chất xúc tác mịn bị cuốn theo khí ống khói được thu hồi trong xyclon giai đoạn thứ nhất 19 và xyclon giai đoạn thứ hai 21 và được tháo vào tầng tái sinh chất xúc tác qua các chân nhúng 20, 22 tương ứng. Khí ống khói thu hồi được từ cửa ra của xyclon giai đoạn thứ hai 21 được đưa vào đường ống dẫn khí ống khói 24 qua khoảng thông gió của thiết bị tái sinh 23 để thu hồi nhiệt thải và/hoặc thu hồi năng lượng sau đó.

Phần thứ nhất của chất xúc tác đã tái sinh được tháo vào bộ phận chứa chất xúc tác đã tái sinh (RCSP) 26 qua ống tháo 25, ống này nối thông với thiết bị tái sinh 17 và ống đứng vận chuyển chất xúc tác đã tái sinh 27. Tầng chất xúc tác trong bộ phận

chứa RCSP 26 di chuyển theo chiều cao tầng của thiết bị tái sinh 17. Sau đó, chất xúc tác đã tái sinh được chuyển từ bộ phận chứa RCSP 26 tới thiết bị phản ứng kiểu ống thẳng đứng 3 qua ống đứng vận chuyển chất xúc tác đã tái sinh 27 nối thông với ống nối hình chữ J 1. Dòng chất xúc tác từ thiết bị tái sinh 17 tới thiết bị phản ứng kiểu ống thẳng đứng 3 có thể được điều chỉnh bằng van trượt điều chỉnh lượng RCSP 28 được bố trí trên ống đứng vận chuyển chất xúc tác đã tái sinh 27. Độ mở của van trượt 28 được điều chỉnh để kiểm soát dòng chất xúc tác để duy trì nhiệt độ đỉnh mong muốn trong thiết bị phản ứng kiểu ống thẳng đứng 3.

Ngoài hơi nước để nâng, cũng cần bơm các dòng nguyên liệu như olefin có 4 nguyên tử cacbon và naphta hoặc các dòng tương tự từ bên ngoài để làm môi trường nâng vào ống nối hình chữ J 1 qua bộ phân phối khí 1a nằm ở phần hình chữ Y để cho phép vận chuyển dễ dàng chất xúc tác đã tái sinh từ ống nối hình chữ J 1 tới thiết bị phản ứng kiểu ống thẳng đứng 3. Ống nối hình chữ J 1 cũng có thể tác dụng như thiết bị phản ứng tầng pha đặc để crackinh olefin có 4 nguyên tử cacbon và naphta thành olefin nhẹ ở điều kiện có lợi cho các phản ứng này, như WHSV nằm trong khoảng từ 0,5 đến 50 h<sup>-1</sup>, nhiệt độ nằm trong khoảng từ 640°C đến 750°C, và thời gian lưu từ 3 đến 10 giây. Đường kính (D3) hoặc kích thước của ống nối hình chữ J 1 được thay đổi để đạt được các điều kiện này. Đường kính của ống nối hình chữ J có thể được thay đổi gấp 1 đến 3 lần đường kính của ống đứng vận chuyển chất xúc tác đã tái sinh thông thường chẳng hạn.

Phần thứ hai của chất xúc tác đã tái sinh được tháo vào thiết bị phản ứng thứ hai 32 qua ống đứng 30. Van trượt 31 có thể được sử dụng để điều chỉnh dòng chất xúc tác từ thiết bị tái sinh 17 tới thiết bị phản ứng thứ hai 32 dựa trên nhiệt độ cửa ra của hơi. Dòng olefin có 4 nguyên tử cacbon và naphta được bơm vào phần đáy của tầng chất xúc tác qua một hoặc nhiều bộ phân phối nguyên liệu 34 (34a, 34b) ở pha lỏng hoặc pha hơi. Thiết bị phản ứng thứ hai 32 hoạt động theo kiểu dòng ngược, trong đó chất xúc tác đã tái sinh đi từ trên xuống (từ đỉnh tới đáy của tầng thiết bị phản ứng) và dòng nguyên liệu hydrocacbon đi từ dưới lên (từ đáy tới đỉnh của tầng thiết bị phản ứng). Đây là một dấu hiệu quan trọng để giúp duy trì profin nhiệt độ tối ưu dọc theo chiều dài/chiều cao của thiết bị phản ứng thứ hai 32.

Thiết bị phản ứng thứ hai 32 có thể có vách ngăn hoặc bộ phận kết cấu bên trong để giúp các phân tử chất xúc tác và nguyên liệu tiếp xúc và trộn kỹ. Các bộ phận bên trong này cũng có thể giúp giảm đến mức tối thiểu hiện tượng tạo kênh, hiện tượng lớn lên của bọt khí, và/hoặc hiện tượng kết tụ. Thiết bị phản ứng thứ hai 32 cũng có thể được thiết kế to ra ở các phần khác nhau dọc theo chiều dài thiết bị để duy trì tốc độ bề mặt khí không đổi.

Sau khi phản ứng kết thúc, chất xúc tác được cất phần nhẹ ở phần thấp nhất của thiết bị phản ứng thứ hai 32 để tách nguyên liệu hydrocacbon/sản phẩm cuốn theo bằng cách sử dụng hơi nước làm môi trường cất phần nhẹ được đưa vào qua bộ phân phối 35. Tiếp đó, chất xúc tác đã sử dụng được chuyển tới thiết bị tái sinh 17 qua ống đứng 37 và ống nâng 40 nhờ bộ phân phối chất xúc tác đã sử dụng 41. Không khí dùng để đốt cháy có thể được đưa vào qua bộ phân phối 39 để cho phép vận chuyển dễ dàng chất xúc tác tới thiết bị tái sinh 17. Van trượt 38 có thể được sử dụng để điều chỉnh dòng chất xúc tác từ thiết bị phản ứng thứ hai 32 tới thiết bị tái sinh 17. Chất xúc tác đã sử dụng từ cả hai thiết bị phản ứng 3, 32 được tái sinh trong thiết bị tái sinh thông thường 17 hoạt động theo kiểu cháy hoàn toàn.

Thiết bị phản ứng thứ hai 32 sử dụng hai loại hạt chất xúc tác khác nhau, bao gồm chất xúc tác zeolit loại Y nhẹ hơn và nhỏ hơn và chất xúc tác zeolit pentasil chọn lọc loại ZSM-5 đặc hơn và lớn hơn có lỗ xốp nhỏ. Ví dụ, chất xúc tác zeolit loại Y có thể có cỡ hạt nằm trong khoảng từ 20 đến 120 micron, trong khi chất xúc tác ZSM-5 có thể có cỡ hạt nằm trong khoảng từ 80 đến 200 micron. Tốc độ bề mặt của khí trong thiết bị phản ứng thứ hai 32 là sao cho chất xúc tác zeolit loại Y được đẩy ra khỏi thiết bị phản ứng để thiết bị phản ứng thứ hai 32 ưu tiên giữ lại chất xúc tác loại ZSM-5 trong tầng phản ứng, do sự khác nhau về tốc độ cuối của hạt đơn hoặc sự khác nhau giữa tốc độ tạo tầng sôi tối thiểu/tốc độ sục khí tối thiểu. Chất xúc tác zeolit loại Y nhỏ hơn và nhẹ hơn được chuyển từ thiết bị phản ứng thứ hai 32 tới thiết bị tách hoặc bể chứa thông thường 8 chứa các xyclon của thiết bị phản ứng kiểu ống đứng và/hoặc hệ thống kết thúc phản ứng qua đường ống dẫn ra 36a.

Nguyên liệu hydrocacbon như dầu gazoin chân không nặng, phần cặn của tháp chưng cất ở áp suất khí quyển, nguyên liệu cặn hydrocacbon nặng, dầu tuần hoàn nhẹ (LCO), và/hoặc hơi nước để làm môi trường tôi có thể được bơm vào đường ống dẫn

ra 36a qua bộ phân phối 36b. Tốc độ dòng của môi trường tôi này có thể được kiểm soát bằng cách ấn định nhiệt độ của dòng đi vào bể chứa 8. Toàn bộ hơi từ thiết bị phản ứng thứ hai 32, kể cả hơi được cấp qua bộ phân phối 36b, được tháo vào pha loãng của bể chứa 8 qua xyclon một giai đoạn 36c. Việc sử dụng nguyên liệu hydrocacbon làm môi trường tôi là được ưu tiên do nó nhằm hai mục đích là làm lạnh sản phẩm của thiết bị phản ứng thứ hai 32 và còn làm tăng lượng phân cắt giữa, như bằng cách crackinh môi trường tôi là hydrocacbon nặng trong quá trình chuyển tới bộ phân phối 36b. Theo một số phương án, môi trường tôi có thể được đưa vào ở vị trí gần cửa ra của thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều. Nhiệt độ trong đường ống vận chuyển 36a có thể được kiểm soát bằng cách thay đổi lượng hydrocacbon cấp qua đường ống 36b.

Thiết bị phản ứng giai đoạn thứ nhất, thiết bị phản ứng kiểu ống thẳng đứng 3 hoạt động theo chế độ tạo tầng sôi nhanh (ví dụ, ở tốc độ bề mặt của khí nằm trong khoảng từ 3 đến 10 m/s ở phần đáy) và chế độ vận chuyển bằng khí nén (ví dụ, ở tốc độ bề mặt của khí nằm trong khoảng từ 10 đến 25 m/s) ở phần đỉnh.

Thiết bị phản ứng thứ hai 32 hoạt động theo chế độ sục khí/chảy rối (ví dụ, ở tốc độ bề mặt của khí nằm trong khoảng từ 0,01 đến 1,0 m/s) với tỷ trọng tầng chất xúc tác nằm trong khoảng từ 480 kg/m<sup>3</sup> đến 800 kg/m<sup>3</sup>. WHSV trong thiết bị phản ứng thứ hai 32 thường nằm trong khoảng từ 0,5 h<sup>-1</sup> đến 50 h<sup>-1</sup>; thời gian lưu của hơi và chất xúc tác có thể thay đổi nằm trong khoảng từ 2 đến 20 giây. Chiều cao H1 của tầng thiết bị cát phân nhẹ thường gấp 1 đến 5 lần đường kính (D2) của thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược thứ hai 32. Chiều cao H2 của tầng chất xúc tác hoạt tính dùng cho phản ứng của nguyên liệu có 4 nguyên tử cacbon/naphta là gấp 2 đến 10 lần D2, tầng này nằm trên tầng cát phân nhẹ 32a. Chiều cao H3 của vùng tách chất xúc tác thường gấp 1 đến 5 lần đường kính (D2) của thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược thứ hai 32. Khoảng cách giữa vị trí bơm nguyên liệu có 4 nguyên tử cacbon và vị trí bơm nguyên liệu naphta là 1 đến 7 lần D2 hoặc 2 đến 7 lần D1 tính từ đường tiếp tuyến đáy của thiết bị phản ứng thứ hai 32. Tốt hơn nếu nguyên liệu có 4 nguyên tử cacbon được bơm ở vị trí bên dưới vị trí bơm nguyên liệu naphta. Tuy nhiên, các vị trí bơm nguyên liệu có thể thay đổi lẫn nhau, và vị trí bơm nguyên liệu có thể phụ thuộc vào sản phẩm mong muốn. Tùy thuộc vào sản phẩm mong muốn và yêu cầu về thời gian lưu,

đường kính (D2) của thiết bị phản ứng thứ hai có thể gấp 1 đến 3 lần đường kính (D1) của tầng thiết bị cất phân nhẹ 32a.

Thiết bị tái sinh 17 hoạt động theo chế độ dòng chảy rối thông thường có tốc độ bề mặt của khí nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,2 m/s với tỷ trọng của tầng nằm trong khoảng từ 400 đến 600 kg/m<sup>3</sup>.

Nếu cần, chất xúc tác bổ sung có thể được đưa vào qua một hoặc nhiều đường ống 42, 43. Ví dụ, chất xúc tác zeolit loại Y bổ sung có thể được đưa vào thiết bị tái sinh 17 qua đường ống 42 và chất xúc tác ZSM-5 bổ sung có thể được đưa vào thiết bị phản ứng thứ hai 32 qua đường ống 43.

Thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều có thể có vách ngăn hoặc bộ phận kết cấu bên trong như lưới mô đun như được mô tả trong patent Mỹ số 7,179,427. Các loại bộ phận bên trong khác để làm tăng hiệu quả tiếp xúc và độ chọn lọc/hiệu suất sản phẩm cũng có thể được sử dụng. Bộ phận bên trong này có thể làm tăng mức độ phân bố chất xúc tác trong thiết bị phản ứng và làm cho hơi nguyên liệu tiếp xúc tốt hơn với chất xúc tác, dẫn tới sự tăng tốc độ phản ứng trung bình, làm tăng hoạt tính chung của chất xúc tác và tối ưu hóa điều kiện vận hành để làm tăng hiệu suất olefin nhẹ.

Các phương án được bộc lộ ở đây sử dụng chất xúc tác zeolit loại Y để làm tăng đến mức tối đa hiệu suất chuyển hóa nguyên liệu hydrocacbon nặng. Chất xúc tác zeolit loại Y này có cỡ hạt nhỏ hơn và nhẹ hơn so với chất xúc tác ZSM-5 được sử dụng để làm tăng hiệu suất olefin nhẹ trong thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều. Chất xúc tác ZSM-5 có cỡ hạt lớn hơn và đặc hơn chất xúc tác zeolit loại Y sử dụng để ưu tiên duy trì tầng chất xúc tác ZSM-5 trong thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều. Tốc độ bề mặt của hơi trong thiết bị phản ứng thứ hai được duy trì sao cho tốc độ này cho phép cuốn theo chất xúc tác zeolit loại Y ra khỏi thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều, bằng cách lợi dụng sự khác nhau về tốc độ cuối của hạt đơn hoặc sự khác nhau giữa tốc độ tạo tầng sôi tối thiểu /tốc độ sục khí tối thiểu. Điều này cho phép loại trừ hệ thống FCC hai giai đoạn và do đó quy trình sẽ đơn giản và hiệu quả. Các chất xúc tác sử dụng trong quy trình này là hỗn hợp của chất xúc tác zeolit loại Y và chất xúc tác ZSM-5 như các chất xúc tác được nêu trong US5043522 và US5846402.

Lợi ích khác của các phương án được bộc lộ ở đây là hệ thống hai thiết bị phản ứng tích hợp này khắc phục được các nhược điểm về cân bằng nhiệt của các quá trình crackinh xúc tác có hydrocacbon 4 nguyên tử cacbon/naphta riêng lẻ. Thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều tác dụng như thiết bị tiêu nhiệt do tích hợp với thiết bị tái sinh chất xúc tác, làm giảm đến mức tối thiểu yêu cầu về thiết bị làm nguội chất xúc tác trong khi xử lý nguyên liệu cặn.

Hơi sản phẩm từ thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều được chuyển vào thiết bị phản ứng giai đoạn thứ nhất/bể tách hoặc thiết bị kết thúc phản ứng trong đó các hơi này được trộn lẫn và tôi bằng sản phẩm của giai đoạn thứ nhất và/hoặc môi trường tôi bên ngoài như LCO hoặc hơi nước để làm giảm đến mức tối thiểu các phản ứng crackinh nhiệt không mong muốn. Theo cách khác, đường ống dẫn sản phẩm ra của thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều cũng có thể được sử dụng để đưa lượng bổ sung của nguyên liệu nặng hoặc phần nguyên liệu tái tuần hoàn của thiết bị phản ứng giai đoạn thứ nhất (thiết bị phản ứng kiểu ống thẳng đứng). Điều này nhằm hai mục đích: (1) chất xúc tác trong đường ống dẫn hơi đi ra của thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều chủ yếu là chất xúc tác zeolit loại Y/chất xúc tác FCC thông thường được ưu tiên để crackinh các phân tử nguyên liệu nặng này thành phân cắt giữa, và (2) phản ứng crackinh này là phản ứng thu nhiệt giúp làm giảm nhiệt độ của hơi sản phẩm đi ra và giảm cả thời gian lưu.

Theo một số phương án được bộc lộ ở đây, thiết bị FCC hiện nay có thể được lắp ngược với thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều. Ví dụ, thiết bị phản ứng có kích thước thích hợp có thể được nối thông với bể tái sinh chất xúc tác hiện có để cung cấp nguyên liệu chất xúc tác và tái tuần hoàn từ thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều, và được nối thông với bể tách hiện có để tách sản phẩm hydrocacbon và chất xúc tác. Theo các phương án khác, thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều có thể được gắn vào thiết bị FCC thông thường để vận hành theo kiểu chạy bằng xăng, olefin nhẹ, hoặc diesel.

Như được mô tả ở trên, thiết bị phản ứng tầng sôi kiểu dòng ngược chiều hoặc tầng chảy rối có vách ngăn hoặc bộ phận kết cấu bên trong thích hợp được tích hợp với hệ thống thiết bị phản ứng FCC kiểu ống thẳng đứng và tách. Thiết bị phản ứng

kiểu dòng ngược chiều này nối thông với các bể khác, cho phép crackinh xúc tác chọn lọc và tích hợp tối sản phẩm hydrocacbon, tách và tái sinh chất xúc tác.

Hệ thống thiết bị tích hợp này có một hoặc nhiều ưu điểm sau. Thứ nhất là dòng ngược chiều của chất xúc tác và nguyên liệu hydrocacbon nhẹ (các dòng nguyên liệu từ olefin có 4 nguyên tử cacbon đến naphta) có thể tạo ra profin nhiệt độ tối ưu và đồng nhất trong vùng phản ứng và các vị trí chất xúc tác hoạt tính (cho chất xúc tác đã tái sinh tiếp xúc dưới dạng chất phản ứng đi lên qua vùng phản ứng), điều này làm tăng tốc độ phản ứng trung bình. Do bản chất thu nhiệt của phản ứng crackinh, nhiệt độ giảm đi theo chiều dài của thiết bị phản ứng, nhưng chất xúc tác đã tái sinh đang nóng sẽ bù lại lượng nhiệt cung cấp. Kết quả là phản ứng kiểu dòng ngược này gián tiếp giúp duy trì nhiệt độ đồng nhất dọc theo chiều dài của thiết bị phản ứng. Kiểu thiết bị phản ứng này tạo ra hiệu suất olefin nhẹ cao bằng cách tăng tốc độ phản ứng trung bình và hoạt tính của chất xúc tác. Thiết bị phản ứng này có thể được vận hành ở nhiệt độ phản ứng cao hơn đáng kể để đáp ứng yêu cầu về năng lượng hoạt hóa cao để crackinh các nguyên liệu nhẹ này.

Thứ hai là thiết bị phản ứng thứ hai có thể có vách ngăn hoặc bộ phận bên trong kiểu lưới môđun. Các vách ngăn/bộ phận bên trong này có thể tạo ra sự tiếp xúc tốt của chất xúc tác với các phân tử nguyên liệu hydrocacbon, dẫn tới làm phá vỡ bọt và tránh được sự lớn lên của bọt khí do hiện tượng kết tụ cũng như sự tạo kênh dẫn hoặc tạo kênh dẫn vòng của chất xúc tác hoặc nguyên liệu. Vách ngăn/bộ phận bên trong của thiết bị phản ứng giúp cho việc trộn lẫn, phân bố và tiếp xúc của nguyên liệu hydrocacbon và chất xúc tác tốt hơn, làm tăng độ chọn lọc sản phẩm olefin nhẹ mong muốn trong khi giảm đến mức tối thiểu sự tạo thành than cốc và khí khô.

Thứ ba là thiết bị phản ứng được bố trí sao cho quá trình phản ứng và quá trình cất phân nhẹ có thể được thực hiện trong một bình duy nhất. Quá trình cất phân nhẹ được thực hiện trong phần đáy của thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều. Hơi nước để cất phân nhẹ đi lên vào phần trên của thiết bị phản ứng và tác dụng như chất pha loãng để điều chỉnh áp suất riêng phần của hydrocacbon.

Việc bơm các dòng nguyên liệu hydrocacbon theo từng phần vào thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều cũng có thể giúp duy trì tốc độ WHSV mong muốn, tối ưu đối với mỗi nguyên liệu tương ứng. Ví dụ, dòng nguyên liệu hydrocacbon có 4 nguyên

từ cacbon cần tốc độ WHSV thấp hơn trong khi nguyên liệu naphta cần tốc độ WHSV cao hơn đáng kể.

Cũng có lợi nếu hơi sản phẩm của thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều được đưa vào phần trên của thiết bị phản ứng thứ nhất (ống thẳng đứng), hơi này có thể làm giảm nhiệt độ của sản phẩm đi ra từ thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều do tôi bằng sản phẩm của thiết bị phản ứng kiểu ống thẳng đứng ở nhiệt độ thấp hơn. Các sản phẩm hydrocacbon đã crackinh này cũng có thể được tôi tiếp bằng cách sử dụng dầu tuần hoàn nhẹ (LCO) và/hoặc tôi bằng hơi nước trong thiết bị phản ứng giai đoạn thứ nhất. Thiết bị kết thúc phản ứng giai đoạn thứ nhất kiểu ống thẳng đứng còn được sử dụng để tách nhanh hơi sản phẩm và đưa chúng vào phần thu hồi sản phẩm, nhờ đó làm giảm một cách có lợi các phản ứng crackinh nhiệt không mong muốn và làm tăng độ chọn lọc sản phẩm.

Có lợi là các quy trình được bộc lộ ở đây còn sử dụng hai loại hạt chất xúc tác, như chất xúc tác zeolit loại Y có cỡ hạt nhỏ hơn, tỷ trọng nhỏ hơn và chất xúc tác ZSM-5 có cỡ hạt lớn hơn và tỷ trọng lớn hơn. Điều này cho phép cuốn theo các hạt nhẹ hơn và nhỏ hơn trong vùng tách chất xúc tác của thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều, nhờ đó giữ lại các hạt chất xúc tác ZSM-5 trong vùng phản ứng của thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều. Do đó, nguyên liệu hydrocacbon nhẹ hơn được crackinh xúc tác chọn lọc với sự có mặt của chất xúc tác loại ZSM-5 để làm tăng đến mức tối đa hiệu suất olefin nhẹ. Các tác dụng có hại của việc khử hoạt tính chất xúc tác trong giải pháp đã biết do đốt cháy dầu đèn xì trong thiết bị tái sinh để duy trì cân bằng nhiệt cũng được ngăn chặn.

Mặc dù lượng than cốc được tạo ra từ thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều là ít hơn, việc tích hợp thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều với hệ thống tái sinh-thiết bị phản ứng FCC loại trừ được các vấn đề cân bằng nhiệt của giải pháp đã biết. Do đó, có lợi là các phương án được bộc lộ ở đây có thể tạo cơ hội để tăng lượng cặn trong nguyên liệu nặng nạp vào thiết bị phản ứng giai đoạn thứ nhất kiểu ống thẳng đứng do thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều giúp loại bỏ nhiệt dư của thiết bị tái sinh. Việc sử dụng thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều cũng có thể loại bỏ nhu cầu sử dụng bộ phận làm nguội chất xúc tác trong khi xử lý cặn.

Các phương án được bộc lộ ở đây còn dự định bao gồm việc tách hợp chất thơm ra khỏi các sản phẩm naphta trước khi tái tuần hoàn vào thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều. Theo cách tương tự, các dòng hydrocacbon có 4 nguyên tử cacbon sau khi tách ra từ hỗn hợp hydrocacbon có 3 nguyên tử cacbon/4 nguyên tử cacbon có thể được tái tuần hoàn vào thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều. Các bước này có thể giúp làm giảm kích thước của thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều và làm tăng hiệu suất chuyển hóa.

Thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều như được mô tả ở đây có thể dễ dàng được gắn vào thiết bị FCC hiện có hoạt động bằng xăng, olefin nhẹ, hoặc diesel, để làm tăng năng suất, tăng tính linh hoạt vận hành và vận hành chung tốt hơn, và tăng hiệu suất olefin nhẹ. Các dấu hiệu kết hợp của thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều kết hợp với các bộ phận kết cấu bên trong của thiết bị phản ứng làm tăng đáng kể hiệu suất chuyển hóa và độ chọn lọc sản phẩm mong muốn.

Tùy thuộc vào yêu cầu đối với sản phẩm, thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều cũng có thể được cách ly dễ dàng trên dây chuyền bằng hơi nước mà không cần ngừng thiết bị, cho phép thiết bị phản ứng kiểu ống thẳng đứng, thiết bị tái sinh chất xúc tác, và bể tách hoạt động liên tục.

Thông thường, chất xúc tác mới bổ sung để duy trì hoạt tính chất xúc tác được đưa vào tầng thiết bị tái sinh bằng cách sử dụng không khí. Ngược lại, các phương án được bộc lộ ở đây có thể bơm chất xúc tác loại ZSM-5 mới trực tiếp vào tầng thiết bị phản ứng thứ hai bằng cách sử dụng hơi nước hoặc nitơ làm môi trường vận chuyển để làm tăng hiệu suất olefin nhẹ.

Thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều cũng có thể có tính linh hoạt và cửa sổ vận hành để điều chỉnh điều kiện vận hành như tốc độ không gian theo trọng lượng trên giờ (weight hourly space velocity: WHSV), thời gian lưu của chất xúc tác và hơi hydrocacbon, nhiệt độ phản ứng, tỷ lệ chất xúc tác với dầu, v.v.. Ví dụ, nhiệt độ ở đỉnh/tầng thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều có thể được kiểm soát bằng cách điều chỉnh dòng chất xúc tác từ thiết bị tái sinh chất xúc tác, việc điều chỉnh này sẽ kiểm soát gián tiếp tỷ lệ chất xúc tác/dầu. Chiều cao tầng thiết bị phản ứng có thể được kiểm soát bằng cách điều chỉnh dòng chất xúc tác đã sử dụng từ thiết bị phản

ứng tới thiết bị tái sinh, điều này sẽ kiểm soát tốc độ WHSV và thời gian lưu của chất xúc tác.

Một hoặc nhiều ưu điểm và dấu hiệu nêu trên của các phương án về quy trình được bộc lộ ở đây có thể tạo ra quy trình cải tiến để crackinh xúc tác hydrocacbon để sản xuất olefin nhẹ.

Mặc dù bản mô tả bao gồm một số lượng giới hạn các phương án, tuy nhiên người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này, dựa vào bản mô tả này, sẽ hiểu được rằng có thể thực hiện được các phương án tương đương khác. Do đó, phạm vi của sáng chế sẽ được xác định bởi yêu cầu bảo hộ kèm theo.

## YÊU CẦU BẢO HỘ

### 1. Quy trình crackinh xúc tác hydrocacbon bao gồm các bước:

tái sinh chất xúc tác đã sử dụng bao gồm chất xúc tác crackinh thứ nhất có cỡ hạt trung bình và tỷ trọng thứ nhất và chất xúc tác crackinh thứ hai có cỡ hạt trung bình và tỷ trọng thứ hai trong bể tái sinh chất xúc tác (17) để tạo ra chất xúc tác đã tái sinh bao gồm chất xúc tác crackinh thứ nhất và chất xúc tác crackinh thứ hai, trong đó cỡ hạt trung bình của chất xúc tác crackinh thứ nhất là nhỏ hơn cỡ hạt trung bình của chất xúc tác crackinh thứ hai và trong đó chất xúc tác crackinh thứ nhất là chất xúc tác zeolit loại Y và chất xúc tác crackinh thứ hai là chất xúc tác ZSM-5;

cho nguyên liệu hydrocacbon thứ nhất tiếp xúc theo dòng cùng chiều với phần thứ nhất của chất xúc tác đã tái sinh trong thiết bị phản ứng kiểu ống thẳng đứng (3) để tạo ra dòng đi ra thứ nhất bao gồm sản phẩm hydrocacbon đã crackinh thứ nhất và phần chất xúc tác hỗn hợp đã sử dụng;

nạp phần thứ hai của chất xúc tác đã tái sinh vào thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều (32);

tiến hành đồng thời các bước sau trong thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều (32):

tách chất xúc tác crackinh thứ nhất ra khỏi chất xúc tác crackinh thứ hai dựa trên ít nhất một thông số trong số tỷ trọng và cỡ hạt;

cho nguyên liệu hydrocacbon thứ hai tiếp xúc với chất xúc tác crackinh thứ hai theo dòng ngược chiều để tạo ra sản phẩm hydrocacbon đã crackinh thứ hai;

thu hồi dòng đi ra thứ hai từ thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều (32) chứa sản phẩm hydrocacbon đã crackinh thứ hai và chất xúc tác crackinh thứ nhất; và

thu hồi dòng đi ra thứ ba chứa chất xúc tác thứ hai đã sử dụng;

nạp dòng đi ra thứ nhất và dòng đi ra thứ hai vào bể tách (8) để tách phân đoạn chất xúc tác hỗn hợp đã sử dụng và chất xúc tác crackinh thứ nhất đã tách được ra khỏi sản phẩm hydrocacbon đã crackinh thứ nhất và thứ hai; và

nạp các chất xúc tác đã tách được từ bể tách (8) vào bể tái sinh chất xúc tác (17) dưới dạng chất xúc tác đã sử dụng.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này còn bao gồm bước nạp các chất xúc tác đã tách được từ bể tách (8) vào thiết bị cất phần nhẹ của chất xúc tác đã sử dụng (9) để tách thêm hydrocacbon ra khỏi các chất xúc tác đã tách được này trước khi nạp các chất xúc tác đã tách này vào bể tái sinh chất xúc tác (17).
3. Quy trình theo điểm 1, trong đó phân đoạn hydrocacbon thứ nhất ít nhất là một phân đoạn trong số phân đoạn hydrocacbon có 4 nguyên tử cacbon ( $C_4$ ), phân đoạn naphta, và phân đoạn hydrocacbon nặng.
4. Quy trình theo điểm 1, trong đó phân đoạn hydrocacbon thứ hai ít nhất là một phân đoạn trong số phân đoạn hydrocacbon có 4 nguyên tử cacbon ( $C_4$ ) và phân đoạn naphta.
5. Quy trình theo điểm 4, trong đó phân đoạn hydrocacbon có 4 nguyên tử cacbon ( $C_4$ ) được nạp vào thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều (32) ở độ cao thấp hơn phân đoạn naphta.
6. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này còn bao gồm bước cho dòng đi ra thứ hai tiếp xúc với phân đoạn hydrocacbon thứ ba ở giữa thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều (32) và bể tách (8) để tối dòng đi ra thứ hai, crackinh phân đoạn hydrocacbon thứ ba, hoặc kết hợp các mục đích này.
7. Quy trình theo điểm 6, trong đó quy trình này còn bao gồm bước kiểm soát nhiệt độ của dòng đi ra đã tối bằng cách điều chỉnh tốc độ dòng của phân đoạn hydrocacbon thứ ba.
8. Quy trình theo điểm 6, trong đó phân đoạn hydrocacbon thứ ba là dầu tuần hoàn nhẹ.

9. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này còn bao gồm bước cho dòng đi ra thứ hai tiếp xúc với môi trường tôi.

10. Quy trình theo điểm 1, trong đó thiết bị phản ứng kiểu ống đứng (3) hoạt động với tốc độ bề mặt của khí ở gần cửa nạp nằm trong khoảng từ 3 m/s đến 10 m/s và ở gần cửa ra nằm trong khoảng từ 10 m/s đến 25 m/s.

11. Quy trình theo điểm 1, trong đó thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều (32) hoạt động với tốc độ bề mặt của khí nằm trong khoảng từ 0,01 m/s đến 1,0 m/s, và trong đó tốc độ bề mặt của khí trong thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều (32) là đủ để tách chất xúc tác crackinh thứ nhất ra khỏi chất xúc tác crackinh thứ hai.

12. Quy trình theo điểm 1, trong đó thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều (32) chứa vùng cát phần nhẹ ở dưới cùng, vùng phản ứng ở giữa, và vùng tách chất xúc tác ở trên cùng, trong đó quy trình này còn bao gồm bước vận hành thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều (32) sao cho vùng phản ứng ở giữa có tỷ trọng tầng chất xúc tác nằm trong khoảng từ 480 kg/m<sup>3</sup> đến 800 kg/m<sup>3</sup>.

13. Quy trình theo điểm 12, trong đó quy trình này còn bao gồm bước nạp môi trường cát phần nhẹ là hơi nước hoặc khí trơ vào vùng cát phần nhẹ để tách hydrocacbon đã được crackinh ra khỏi chất xúc tác crackinh thứ hai.

14. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này còn bao gồm bước nạp chất xúc tác crackinh thứ nhất mới hoặc bổ sung vào bể tái sinh chất xúc tác (17).

15. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này còn bao gồm bước nạp chất xúc tác crackinh thứ hai mới hoặc bổ sung vào ít nhất một thiết bị trong số bể tái sinh chất xúc tác (17) và thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều (32).

16. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này còn bao gồm bước nạp chất xúc tác crackinh thứ hai mới hoặc bổ sung vào thiết bị phản ứng kiểu dòng ngược chiều (32).

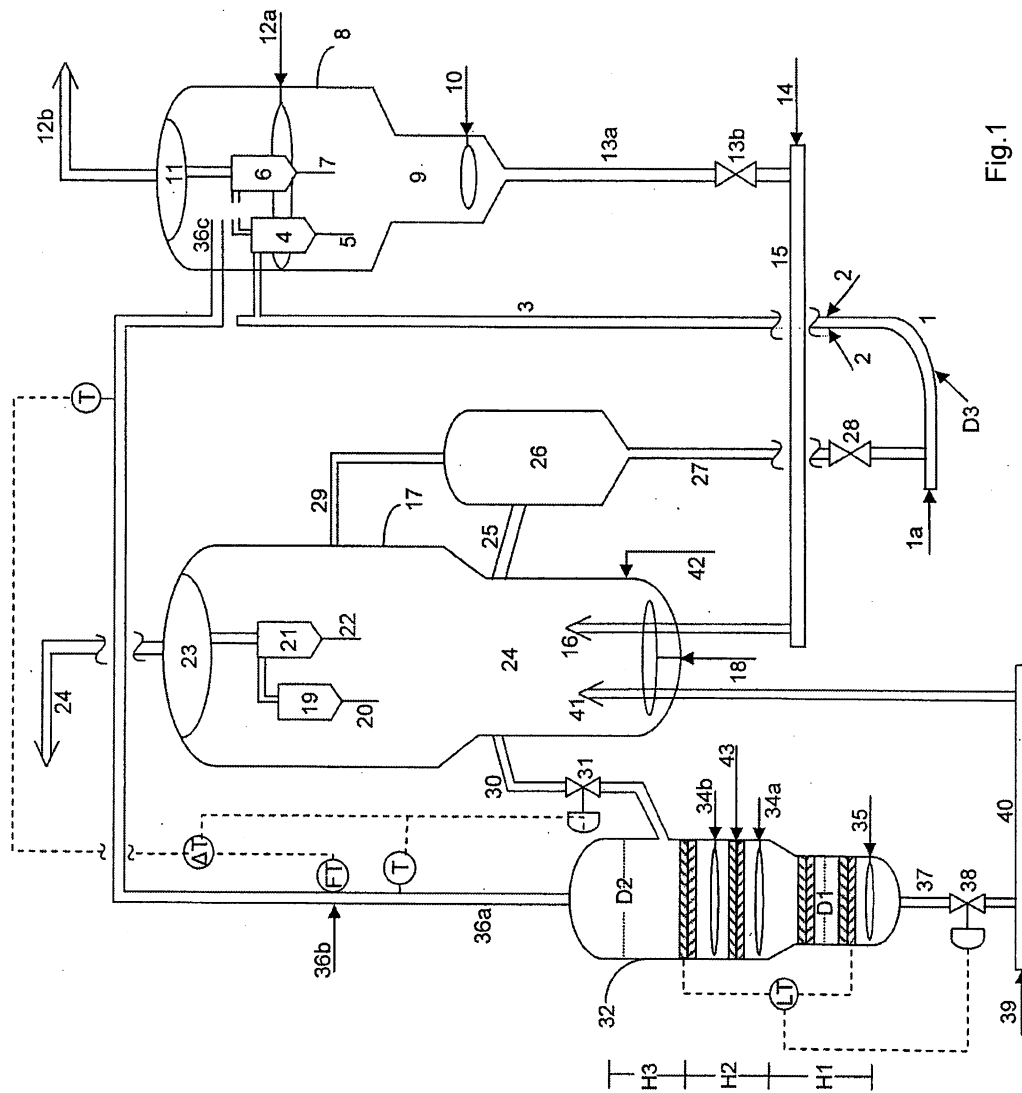


Fig. 1