



(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

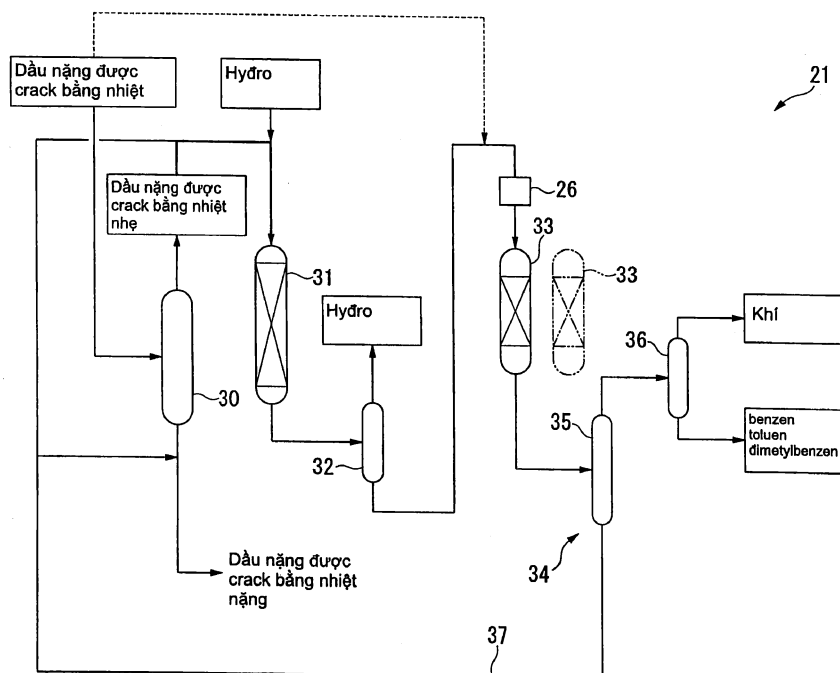
(11) 
1-0021222

(51)⁷ **C10G 11/05, B01J 29/40, 29/70, 37/10, 38/14** (13) **B**

(21) 1-2015-03415 (22) 21.02.2014
(86) PCT/JP2014/054178 21.02.2014 (87) WO2014/129585A1 28.08.2014
(30) 2013-032335 21.02.2013 JP
(45) 25.07.2019 376 (43) 25.11.2015 332
(73) JX NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION (JP)
6-3, Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8162, Japan
(72) IWASA Yasuyuki (JP), YANAGAWA Shinichiro (JP), KOBAYASHI Masahide (JP)
(74) Công ty TNHH một thành viên Sở hữu trí tuệ VCCI (VCCI-IP CO.,LTD)

(54) **PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT HYĐROCACBON THƠM ĐƠN VÒNG**

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng. Phương pháp này bao gồm: bước phản ứng crackinh và reforming trong đó chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng chứa nhôm silicat tinh thể mà đã được xử lý gia nhiệt trong không khí chứa hơi nước trước được nạp vào lò phản ứng tầng cố định và dầu nguyên liệu có nhiệt độ chưng cất 10% thể tích là 140°C hoặc cao hơn và nhiệt độ chưng cất 90% thể tích là 390°C hoặc thấp hơn được cho tiếp xúc với chất xúc tác này để tạo phản ứng, nhằm thu được sản phẩm chứa hydrocacbon thơm đơn vòng có 6 đến 8 nguyên tử cacbon.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng và cụ thể là đề cập đến phương pháp sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng có 6 đến 8 nguyên tử cacbon.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong những năm gần đây, đã đề xuất được kỹ thuật sản xuất một cách hiệu quả hydrocacbon thơm đơn vòng có 6 đến 8 nguyên tử cacbon mà có thể được sử dụng làm nguyên liệu gốc xăng có chỉ số octan cao hoặc nguyên liệu hóa dầu và có giá trị gia tăng cao (ví dụ, benzen, toluen, hoặc dimetylbenzen thô; sau đây, những chất này sẽ được gọi chung là “BTX”) từ nguyên liệu chứa hydrocacbon thơm đa vòng như dầu giàu hydrocacbon vòng thơm nhẹ (sau đây, viết tắt là “LCO”) chẳng hạn, mà là dầu nhẹ đã crackinh được tạo ra trong thiết bị crackinh sử dụng chất xúc tác lỏng (sau đây, viết tắt là “FCC”) mà cho đến nay đã được sử dụng chủ yếu làm nhiên liệu trên cơ sở nhiên liệu định hướng dầu nhẹ hoặc dầu nặng.

Cụ thể là, trong kỹ thuật sản xuất (phương pháp sản xuất) này, nguyên liệu chứa hydrocacbon thơm đa vòng được cho tiếp xúc với chất xúc tác để sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng, để xử lý crackinh và reforming nguyên liệu này, nhờ đó tạo ra BTX một cách hiệu quả. Ngoài ra, một phương pháp khác đã được đề xuất để sản xuất hydrocacbon thơm trong đó BTX được tạo ra từ dầu nặng được crackinh bằng nhiệt thu được từ thiết bị sản xuất etylen (ví dụ, đề cập đến tài liệu sáng chế 1) để làm phương pháp sản xuất BTX từ nguyên liệu chứa hydrocacbon thơm đa vòng.

Trong cả hai kỹ thuật tạo ra BTX từ LCO cũng như kỹ thuật tạo ra phần cắt BTX từ dầu nặng được crackinh bằng nhiệt thu được từ thiết bị sản xuất etylen,

mong muốn là làm giảm chi phí sản xuất BTX. Do đó, có nhu cầu đối với việc làm giảm các chi phí xây lắp và vận hành thiết bị thực hiện kỹ thuật nêu trên.

Ví dụ, nhằm làm giảm các chi phí xây lắp và vận hành thiết bị, có thể xem xét đến việc thay đổi thiết bị phản ứng crackinh và reforming mà crackinh và reforming nguyên liệu bằng cách sử dụng chất xúc tác để sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng bằng lò phản ứng tầng cố định có kết cấu đơn giản.

WO 2011/090124 A1 (JX NIPPON OIL & ENERGY CORP.) bộc lộ phương pháp sản xuất các hydrocacbon mà bao gồm hydrocacbon thơm đơn vòng có 6 đến 8 nguyên tử cacbon và hydrocacbon béo có 3 đến 4 nguyên tử cacbon từ nguyên liệu.

JP 10-036860 A (SANYO PETROCHEMICAL CO., LTD.) bộc lộ nguyên liệu hydrocacbon nhẹ để đạt được năng suất cao cho hydrocacbon thơm bằng cách chỉ loại bỏ duy nhất các axetylen khỏi nguyên liệu hydrocacbon nhẹ và sau đó tạo phản ứng các thành phần diolefin giữa chúng bằng cách sử dụng chất xúc tác zeolit có đường kính lỗ xốp trung bình với sự có mặt của hydro.

JP 2011-190306 A (JX NIPPON OIL & ENERGY CORP.) bộc lộ phương pháp sản xuất hiệu quả các alkylbenzen có giá trị bổ sung cao từ các hydrocacbon thơm đa vòng bằng cách ức chế sự phân hủy quá mức, và phương pháp sản xuất nguyên liệu gốc dầu khí kerosin có hàm lượng lưu huỳnh thấp bằng cách bảo toàn tải trọng cần thiết để xử lý khử lưu huỳnh.

Tuy nhiên, khi thiết bị phản ứng crackinh và reforming được cấu thành với lò phản ứng tầng cố định, do diễn ra phản ứng crackinh và reforming của nguyên liệu, nên cốc được hình thành và bám đọng vào bề mặt của chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng và do đó, hoạt tính của chất xúc tác bị giảm rõ rệt. Khi hoạt tính giảm như đã được mô tả ở trên, trong bước phản ứng của thiết bị phản ứng crackinh và reforming (bước phản ứng crackinh và reforming), hiệu suất của phần cất BTX giảm xuống. Tức là, trong bước phản ứng crackinh và reforming, mặc dù hiệu suất của phần cất BTX là cao ở giai đoạn bắt đầu của bước này trước khi chất xúc tác giảm hoạt tính, ở giai đoạn kết thúc của

bước này khi chất xúc tác bị suy giảm hoạt tính, ví dụ, hiệu suất có thể giảm xuống 1/2 xuống 1/4.

Khi hiệu suất của phản cất BTX cực kỳ khác nhau giữa giai đoạn bắt đầu và giai đoạn kết thúc của bước này, do bước phản ứng này được nối tiếp bởi bước chưng cất/bước tách hoặc bước tương tự trong nhà máy lọc dầu, nên việc vận hành nhà máy lọc dầu một cách ổn định trở nên khó khăn. Ngoài ra, do hiệu suất của phản cất BTX suy giảm rõ rệt ở giai đoạn kết thúc của bước, nên hiệu suất trung bình trong bước này cũng giảm theo. Theo cách khác, nhằm duy trì hiệu suất BTX mong muốn, có thể rút ngắn thời gian của một bước; tuy nhiên, việc lặp lại một cách thường xuyên phản ứng và công đoạn tái sinh chất xúc tác trở nên cần thiết, nhờ đó làm suy giảm hiệu quả sản xuất phản cất BTX.

Danh mục tài liệu trích dẫn

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: Đơn sáng chế Nhật Bản chưa thẩm định, công bố lần đầu số 2012-062356

Tài liệu sáng chế 2: WO 2011/090124 A1

Tài liệu sáng chế 3: JP 10-036860 A

Tài liệu sáng chế 4: JP 2011-190306 A

Tài liệu phi sáng chế

Tài liệu phi sáng chế 1: Tài liệu “Petrochemical Process” do viện hóa dầu Nhật Bản biên soạn và được Kodansha Ltd., công bố ngày 10/08/2001, các trang từ 21 đến 30.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế nhằm đề xuất phương pháp sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng có khả năng làm giảm sự thay đổi theo thời gian về hiệu suất của

phần cất BTX trong bước phản ứng crackinh và reforming, nhờ đó làm ổn định sự vận hành của nhà máy lọc dầu, và cải thiện hiệu suất của phần cất BTX trong bước phản ứng crackinh và reforming.

Sáng chế đề xuất:

Phương pháp sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng bao gồm: bước phản ứng crackinh và reforming trong đó chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng chứa nhôm silicat tinh thể mà đã được xử lý gia nhiệt trong không khí chứa hơi nước trước được nạp vào lò phản ứng tầng cố định và dầu nguyên liệu có nhiệt độ chưng cất 10% thể tích là 140°C hoặc cao hơn và nhiệt độ chưng cất 90% thể tích là 390°C hoặc thấp hơn được cho tiếp xúc với chất xúc tác này để tạo phản ứng, nhằm thu được sản phẩm chứa hydrocacbon thơm đơn vòng có 6 đến 8 nguyên tử cacbon.

Trong phương pháp sản xuất nêu trên, tốt hơn là nhiệt độ gia nhiệt tại đó chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng được tiến hành xử lý gia nhiệt trong không khí chứa hơi nước nằm trong khoảng từ 560°C đến 850°C và hàm lượng hơi nước trong không khí nằm trong khoảng từ 10% đến 100%.

Trong phương pháp sản xuất nêu trên, nhôm silicat tinh thể được chứa trong chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng tốt hơn là bao gồm zeolit có lỗ kích thước trung bình và/hoặc zeolit có lỗ kích thước lớn làm thành phần chính.

Trong phương pháp sản xuất nêu trên, chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng tốt hơn là chứa ít nhất một thành phần được chọn từ nhóm chứa phospho, kim loại kiềm thổ và nguyên tố đất hiếm.

Trong phương pháp sản xuất nêu trên, chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng tốt hơn là chứa ít nhất một thành phần được chọn từ nhóm bao gồm các oxit chứa silic oxit, nhôm oxit, silic hoặc nhôm làm chất liên kết.

Trong phương pháp sản xuất nêu trên, trong bước phản ứng crackinh và

reforming, tốt hơn là hai hoặc nhiều lò phản ứng tầng cố định được sử dụng và phản ứng crackinh và reforming và công đoạn tái sinh chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng được lặp lại trong khi các lò phản ứng được chuyển đổi theo chu kỳ.

Trong phương pháp sản xuất nêu trên, dầu nguyên liệu là dầu nặng được crackinh bằng nhiệt thu được từ thiết bị sản xuất etylen và chất được hydro hóa một phần của dầu nặng được crackinh bằng nhiệt này.

Theo cách khác, trong phương pháp sản xuất này, dầu nguyên liệu là dầu nhẹ được crackinh hoặc chất được hydro hóa một phần của dầu nhẹ được crackinh này.

Hiệu quả thu được bởi sáng chế

Bằng phương pháp sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng theo sáng chế, có thể làm giảm sự thay đổi theo thời gian về hiệu suất của phần cất BTX trong bước phản ứng crackinh và reforming, nhờ đó làm ổn định sự vận hành của nhà máy lọc dầu. Ngoài ra, có thể cải thiện hiệu suất của phần cất BTX trong bước phản ứng crackinh và reforming.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là hình vẽ minh họa ví dụ về thiết bị sản xuất etylen theo một phương án của sáng chế.

Fig.2 là hình vẽ minh họa quy trình crackinh và reforming theo sáng chế đối với trường hợp trong đó sử dụng thiết bị sản xuất etylen đã được minh họa trên Fig.1.

Mô tả chi tiết sáng chế

Phương pháp sản xuất theo sáng chế là phương pháp sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng có 6 đến 8 nguyên tử cacbon (BTX) từ dầu nguyên liệu và phương pháp này bao gồm bước phản ứng crackinh và reforming trong đó

chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocarbon thơm đơn vòng chứa nhôm silicat tinh thể được nạp vào lò phản ứng tầng cố định và dầu nguyên liệu được cho tiếp xúc với chất xúc tác này để tạo phản ứng, nhằm thu được sản phẩm chứa hydrocarbon thơm đơn vòng có 6 đến 8 nguyên tử cacbon. Cụ thể là, theo sáng chế, do chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocarbon thơm đơn vòng được sử dụng trong bước phản ứng crackinh và reforming, nên chất xúc tác mà đã được xử lý gia nhiệt trong không khí chứa hơi nước trước được sử dụng.

Dầu nguyên liệu

Dầu nguyên liệu được sử dụng theo sáng chế là dầu có nhiệt độ chưng cất 10% thể tích là 140°C hoặc cao hơn và nhiệt độ chưng cất 90% thể tích là 390°C hoặc thấp hơn. Ở dầu có nhiệt độ chưng cất 10% thể tích là thấp hơn 140°C, thì hydrocarbon thơm đơn vòng (BTX) đích bị phân hủy và hiệu suất suy giảm. Ngoài ra, với trường hợp trong đó dầu có nhiệt độ chưng cất 90% thể tích là cao hơn 390°C được sử dụng, thì hiệu suất của hydrocarbon thơm đơn vòng giảm xuống và do đó có xu hướng là lượng cốc bám đọng trên chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocarbon thơm đơn vòng gia tăng và gây ra sự giảm đột ngột về hoạt tính của chất xúc tác này. Nhiệt độ chưng cất 10% thể tích của dầu nguyên liệu tốt hơn là 150°C hoặc cao hơn và nhiệt độ chưng cất 90% thể tích của dầu nguyên liệu tốt hơn là 360°C hoặc thấp hơn. Nhiệt độ chưng cất 10% thể tích và nhiệt độ chưng cất 90% thể tích là các giá trị được đo theo tài liệu JIS K 2254 “Testing Method For Distillation Of Petroleum Products”.

Các ví dụ về dầu nguyên liệu có nhiệt độ chưng cất 10% thể tích là 140°C hoặc cao hơn và nhiệt độ chưng cất 90% thể tích là 390°C hoặc thấp hơn bao gồm dầu nặng được crackinh bằng nhiệt thu được từ thiết bị sản xuất etylen, sản phẩm được hydro hóa một phần dầu nặng được crackinh bằng nhiệt thu được từ thiết bị sản xuất etylen này, dầu nhẹ được crackinh (LCO) được tạo ra bằng cách sử dụng thiết bị crackinh sử dụng chất xúc tác lỏng, sản phẩm được hydro hóa một phần (dầu được tinh chế hydro) của LCO, dầu hóa lỏng từ than, dầu được tinh chế bằng cách thủy phân từ dầu nặng, xăng được chưng cất, dầu nhẹ được chưng cất, xăng cốc hóa, dầu nhẹ cốc hóa, dầu được tinh chế bằng cách thủy phân từ cát dầu, và

tương tự.

Dầu nặng được crackinh bằng nhiệt thu được từ thiết bị sản xuất etylen là phần cất nặng hơn phần cất BTX thu được từ thiết bị sản xuất etylen này và chứa lượng lớn hydrocacbon thơm. Ngoài ra, dầu nhẹ được crackinh (LCO) được tạo ra bằng cách sử dụng thiết bị crackinh sử dụng chất xúc tác lỏng và tương tự cũng chứa lượng lớn hydrocacbon thơm. Đối với trường hợp trong đó, trong số các hydrocacbon thơm, phần cất chứa lượng lớn thơm đa vòng được sử dụng, phần cất này có khả năng gây ra sự hình thành của cốc trong bước phản ứng crackinh và reforming được mô tả sau. Do đó, việc tiến hành xử lý hydro hóa (sự tinh chế hydro hóa) trước bước phản ứng crackinh và reforming là điều mong muốn. Ngay cả đối với dầu nặng được crackinh bằng nhiệt hoặc LCO, khi phần cất chứa lượng lớn hydrocacbon thơm đơn vòng, việc tiến hành xử lý hydro hóa không phải là điều luôn được yêu cầu. Ngay cả đối với các dầu nguyên liệu khác, các dầu nguyên liệu về cơ bản được chọn theo cùng ý kiến và mong muốn tránh cho các dầu nguyên liệu khỏi việc cốc được hình thành quá nhiều trong phản ứng crackinh và reforming.

Hydrocacbon thơm đa vòng là chất mà có hoạt tính thấp và không dễ để chuyển đổi một cách dễ dàng thành hydrocacbon thơm đơn vòng trong phản ứng crackinh và reforming theo sáng chế được mô tả sau. Tuy nhiên, ngược lại, khi được hydro hóa bằng cách xử lý hydro hóa (bước phản ứng hydro hóa), thì hydrocacbon thơm đa vòng này được chuyển đổi thành naphthalen và sau đó, khi được cấp đến bước phản ứng crackinh và reforming, thì hydrocacbon thơm đa vòng này có thể được chuyển đổi thành hydrocacbon thơm đơn vòng. Tuy nhiên, trong số các hydrocacbon thơm đa vòng, các hydrocacbon thơm ba vòng hoặc nhiều vòng hơn tiêu thụ lượng lớn hydro trong xử lý hydro hóa (bước phản ứng hydro hóa) và có hoạt tính thấp trong bước phản ứng crackinh và reforming mặc dù là các chất phản ứng hydro hóa và do đó việc chứa lượng lớn các hydrocacbon thơm ba vòng hoặc nhiều vòng hơn là không được ưu tiên. Do đó, hàm lượng hydrocacbon thơm ba vòng hoặc nhiều vòng hơn trong dầu nguyên liệu tốt hơn là 25% thể tích hoặc ít hơn và tốt hơn nữa là 15% thể tích hoặc ít hơn.

Lượng hydrocacbon thơm đa vòng được đề cập trong bản mô tả này được gọi là tổng giá trị của hàm lượng hydrocacbon thơm hai vòng và hàm lượng hydrocacbon thơm ba vòng hoặc nhiều vòng hơn mà được đo theo tài liệu JPI-5S-49 “Hydrocarbon Type Testing Method for Petroleum Products using High Performance Liquid Chromatography” hoặc được phân tích bằng cách sử dụng phương pháp phổ sắc ký khí FID hoặc phương pháp phổ sắc ký khí hai chiều. Sau đây, đối với trường hợp trong đó hàm lượng hydrocacbon thơm đa vòng, hydrocacbon thơm hai vòng, hoặc hydrocacbon thơm ba vòng hoặc nhiều vòng hơn được thể hiện bằng cách sử dụng % thể tích, thì hàm lượng là giá trị được đo theo tài liệu JPI-5S-49 và đối với trường hợp trong đó hàm lượng được thể hiện bằng cách sử dụng % khối lượng, thì hàm lượng là giá trị được đo theo phương pháp phổ sắc ký khí FID hoặc phương pháp phổ sắc ký khí hai chiều.

Xử lý hydro hóa của dầu nguyên liệu

Đối với trường hợp trong đó dầu nguyên liệu được hydro hóa bằng cách xử lý hydro hóa (tinh chế hydro hóa) trước, tức là, đối với trường hợp trong đó sản phẩm được hydro hóa của dầu nặng được crackinh bằng nhiệt thu được từ thiết bị sản xuất etylen hoặc sản phẩm được hydro hóa (dầu được tinh chế hydro) của LCO được tiến hành bước phản ứng crackinh và reforming, thì phản ứng hydro hóa (xử lý hydro hóa) tốt hơn là được tiến hành theo cách được mô tả sau đây. Trong phản ứng hydro hóa, dầu nguyên liệu được hydro hóa được hydro hóa một phần thay vì được hydro hóa hoàn toàn, và do đó, sản phẩm được hydro hóa một phần của dầu nặng được crackinh bằng nhiệt hoặc sản phẩm được hydro hóa một phần của LCO được tiến hành bước phản ứng crackinh và reforming. Tức là, hydrocacbon thơm hai vòng trong dầu nguyên liệu chủ yếu được hydro hóa một cách chọn lọc và được chuyển đổi thành hydrocacbon thơm đơn vòng (naphtenonbenzen hoặc tương tự) trong đó chỉ một vòng thơm được hydro hóa. Trong bản mô tả này, các ví dụ về hydrocacbon thơm đơn vòng gồm có indan, tetralin, alkylbenzen, và tương tự.

Khi dầu nguyên liệu được hydro hóa một phần như đã được mô tả ở trên, thì lượng hydro tiêu thụ trong bước phản ứng hydro hóa được hãm lại và đồng thời, nhiệt lượng được hình thành trong khi xử lý cũng có thể được hãm lại theo. Ví dụ,

khi naptalin, mà ví dụ điển hình là hydrocacbon thơm hai vòng, được hydro hóa thành decalin, lượng hydro tiêu thụ trên mỗi mol naptalin đạt tới 5mol; tuy nhiên, đối với trường hợp trong đó naptalin được hydro hóa thành tetralin, thì naptalin có thể được hydro hóa với lượng hydro tiêu thụ là 2mol. Ngoài ra, trong trường hợp phần cất bao gồm khung inden trong dầu nguyên liệu, phần cất này cần được hydro hóa cho đến khi khung inden này được hydro hóa.

Hydro được hình thành trong bước phản ứng crackinh và reforming theo sáng chế có thể được sử dụng làm hydro được sử dụng trong bước phản ứng hydro hóa (xử lý hydro hóa).

Việc xử lý hydro hóa được mô tả ở trên (bước phản ứng hydro hóa) có thể được tiến hành bằng cách sử dụng lò phản ứng hydro hóa đã biết. Trong việc xử lý hydro hóa, áp suất riêng phần hydro tại cửa nạp lò phản ứng tốt hơn là trong khoảng từ 1MPa đến 9MPa. Giới hạn dưới tốt hơn nữa là 1,2MPa hoặc cao hơn và tốt hơn nữa là 1,5MPa hoặc cao hơn. Ngoài ra, giới hạn trên tốt hơn nữa là 7MPa hoặc thấp hơn và tốt hơn nữa là 5MPa hoặc thấp hơn.

Đối với trường hợp trong đó áp suất riêng phần hydro ít hơn 1MPa, cốc được hình thành rất nhiều trên chất xúc tác và tuổi thọ của chất xúc tác này trở nên ngắn. Mặt khác, đối với trường hợp trong đó áp suất riêng phần hydro vượt quá 9MPa, lượng hydro tiêu thụ tăng đột biến, và việc xây lắp lò phản ứng và các thiết bị xung quanh là tốn kém.

Tốc độ không gian theo thể tích chất lỏng theo đơn vị thời gian (liquid hourly space velocity-LHSV) của việc xử lý hydro hóa tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,05 đến 10/giờ. Giới hạn dưới tốt hơn nữa là 0,1/giờ hoặc cao hơn và vẫn tốt hơn nữa là 0,2/giờ hoặc cao hơn. Ngoài ra, giới hạn trên tốt hơn nữa là 5/giờ hoặc nhỏ hơn và tốt hơn nữa là 3/giờ hoặc nhỏ hơn. Đối với trường hợp trong đó LHSV nhỏ hơn 0,05/giờ, thì chi phí xây lắp lò phản ứng gia tăng. Mặt khác, đối với trường hợp trong đó LHSV vượt quá 10/giờ, có khả năng là việc xử lý hydro hóa của dầu nguyên liệu không đạt được hoàn toàn và hoạt tính bị suy giảm trong bước phản ứng crackinh và reforming sau đó.

Nhiệt độ xử lý (nhiệt độ phản ứng hydro hóa) trong xử lý hydro hóa tốt hơn là nằm trong khoảng từ 150°C đến 400°C. Giới hạn dưới tốt hơn nữa là 170°C hoặc cao hơn và vẫn tốt hơn nữa là 190°C hoặc cao hơn.

Ngoài ra, giới hạn trên tốt hơn nữa là 380°C hoặc thấp hơn và vẫn tốt hơn là 370°C hoặc thấp hơn. Đối với trường hợp trong đó nhiệt độ phản ứng dưới 150°C, có xu hướng là dầu nguyên liệu được hydro hóa hết. Mặt khác, đối với trường hợp trong đó nhiệt độ phản ứng vượt quá 400°C, sự hình thành của thành phần khí, mà là sản phẩm phụ, gia tăng và do đó hiệu suất của dầu được hydro hóa giảm xuống, là điều không mong muốn.

Tỷ lệ hydro/dầu trong xử lý hydro hóa tốt hơn là nằm trong khoảng từ 100NL/L đến 2000NL/L.

Giới hạn dưới tốt hơn nữa là 110NL/L hoặc cao hơn và vẫn tốt hơn nữa là 120NL/L hoặc cao hơn. Ngoài ra, giới hạn trên tốt hơn nữa là 1800NL/L hoặc thấp hơn và vẫn tốt hơn nữa là 1500NL/L hoặc thấp hơn. Đối với trường hợp trong đó tỷ lệ hydro/dầu ít hơn 100NL/L, diễn ra sự hình thành cốc trên chất xúc tác trong cửa nạp của lò phản ứng và có xu hướng là tuổi thọ của chất xúc tác trở nên ngắn. Mặt khác, đối với trường hợp trong đó tỷ lệ hydro/dầu vượt quá 2000NL/L, thì chi phí xây lắp của máy nén tuần hoàn gia tăng.

Không có bất kỳ giới hạn cụ thể nào liên quan đến dạng phản ứng trong xử lý hydro hóa, nói chung, dạng phản ứng có thể được chọn từ nhiều quy trình chẳng hạn như quy trình tầng cố định và tầng di chuyển và, trong số các quy trình này, quy trình tầng cố định là được ưu tiên do chi phí xây dựng hoặc các chi phí vận hành là rẻ. Ngoài ra, thiết bị phản ứng hydro hóa tốt hơn là có hình tháp.

Chất xúc tác dùng cho việc xử lý hydro hóa được sử dụng cho việc xử lý hydro hóa không bị giới hạn cụ thể miễn là chất xúc tác có khả năng hydro hóa chọn lọc và chuyển đổi các hydrocacbon thơm hai vòng trong dầu nguyên liệu thành các hydrocacbon thơm đơn vòng (các naphthenonbenzen hoặc tương tự) trong đó chỉ một vòng thơm được hydro hóa, và nhiều loại chất xúc tác có thể được sử dụng. Chất xúc tác tốt hơn dùng cho việc xử lý hydro hóa chứa ít nhất một kim loại

được chọn từ các kim loại ở nhóm 6 trong bảng tuần hoàn và ít nhất một kim loại được chọn từ các kim loại ở các nhóm 8 đến 10 trong bảng tuần hoàn. Kim loại ở nhóm 6 trong bảng tuần hoàn tốt hơn là molipđen, vonfram, hoặc crom và cụ thể tốt hơn là molipđen hoặc vonfram. Kim loại ở các nhóm 8 đến 10 tốt hơn là sắt, coban, hoặc niken và tốt hơn nữa là coban hoặc niken. Các kim loại này có thể được sử dụng riêng rẽ hoặc sử dụng kết hợp hai hoặc nhiều kim loại. Các ví dụ cụ thể cho sự kết hợp mà được ưu tiên sử dụng bao gồm molipđen-coban, molipđen-niken, vonfram-niken, molipđen-coban-niken, vonfram-coban-niken, và tương tự. Bảng tuần hoàn là bảng tuần hoàn mở rộng được xác định bởi bởi tổ chức Liên minh Quốc tế về Hóa học thuần túy và Hóa học ứng dụng (International Union of Pure and Applied Chemistry -IUPAC).

Chất xúc tác dùng cho việc xử lý hydro hóa tốt hơn là chất xúc tác thu được bằng cách mang các kim loại đã được mô tả ở trên trong chất mang vô cơ chứa nhôm oxit. Các ví dụ ưu tiên về chất mang vô cơ chứa nhôm oxit bao gồm các chất mang thu được bằng cách bổ sung hợp chất vô cơ dạng lỗ xốp chẳng hạn như nhiều khoáng đất sét như nhôm oxit, nhôm oxit - silic oxit, nhôm oxit - bo oxit, nhôm oxit - titan oxit, nhôm oxit - zirconi oxit, nhôm oxit - magiê oxit, nhôm oxit - silic oxit - zirconi oxit, nhôm oxit - silic oxit - titan oxit chẳng hạn, nhiều zeolit, sebiolit, và monmorilonit đối với nhôm oxit và, trong số chúng, nhôm oxit là được đặc biệt ưu tiên.

Chất xúc tác dùng cho việc xử lý hydro hóa tốt hơn là chất xúc tác thu được bằng cách mang ít nhất một kim loại được chọn từ các kim loại ở nhóm 6 trong bảng tuần hoàn nằm trong khoảng từ 10% khối lượng đến 30% khối lượng và ít nhất một kim loại được chọn từ nhóm các kim loại ở nhóm 8 đến 10 trong bảng tuần hoàn nằm trong khoảng từ 1% khối lượng đến 7% khối lượng trong chất mang vô cơ chứa nhôm oxit theo tổng khối lượng chất xúc tác mà là tổng khối lượng của chất mang vô cơ và các kim loại. Đối với trường hợp trong đó lượng mang của các kim loại ở nhóm 6 trong bảng tuần hoàn và lượng mang của các kim loại ở nhóm 8 đến 10 trong bảng tuần hoàn ít hơn các dưới hạn dưới tương ứng, có xu hướng là chất xúc tác không bộc lộ hoạt tính xử lý hydro hóa đầy đủ và, mặt khác, đối với

trường hợp trong đó các lượng mang vượt quá các giới hạn trên tương ứng, thì chỉ phí cho chất xúc tác gia tăng, các kim loại được mang có khả năng được kết tụ hoặc tương tự, và có xu hướng là chất xúc tác không bộc lộ hoạt tính xử lý hydro hóa đầy đủ.

Không có bất kỳ giới hạn cụ thể nào liên quan đến tiền chất của các loại kim loại được sử dụng để mang các kim loại này trong chất mang vô cơ, các muối vô cơ, các hợp chất kim loại hữu cơ, hoặc các kim loại tương tự được sử dụng, và các muối vô cơ hòa tan trong nước tốt hơn là được sử dụng. Trong bước mang, các kim loại được mang trong chất mang vô cơ bằng cách sử dụng dung dịch, tốt hơn là dung dịch dạng nước, của tiền chất kim loại loại. Ví dụ, phương pháp đã biết như phương pháp nhúng, phương pháp ngâm tẩm, hoặc phương pháp đồng kết tủa tốt hơn là được sử dụng làm công đoạn mang.

Tốt hơn là chất mang trong đó tiền chất kim loại loại được mang được thiêu kết sau khi được làm khô, tốt hơn là với oxy, và các loại kim loại, đầu tiên, được tạo ra ở dạng oxit. Ngoài ra, tốt hơn là tạo ra dạng sulfit với các loại kim loại thông qua xử lý lưu huỳnh hóa được gọi là sự lưu huỳnh hóa sơ bộ trước khi xử lý hydro hóa dầu nguyên liệu.

Không có bất kỳ giới hạn cụ thể nào liên quan đến các điều kiện về sự lưu huỳnh hóa sơ bộ này, nhưng tốt hơn là hợp chất lưu huỳnh được bổ sung vào phần cắt dầu mỏ hoặc dầu nặng được crackinh bằng nhiệt (sau đây, được gọi là dầu nguyên liệu được lưu huỳnh hóa sơ bộ) và hợp chất này tiếp tục được cho tiếp xúc với chất xúc tác để xử lý hydro hóa trong các điều kiện là nhiệt độ nằm trong khoảng từ 200°C đến 380°C, LHSV nằm trong khoảng từ 1 đến 2/giờ, áp suất được sử dụng tại cùng thời điểm như hoạt động xử lý hydro hóa, và thời gian xử lý là 48 giờ hoặc lâu hơn. Hợp chất lưu huỳnh được bổ sung vào dầu nguyên liệu được lưu huỳnh hóa sơ bộ không bị giới hạn cụ thể và tốt hơn là dimetyl đisulfua (DMDS), sulfazol, hydro sunfua, hoặc tương tự, và chừng 1% khối lượng của hợp chất lưu huỳnh này xét theo khối lượng của dầu nguyên liệu được lưu huỳnh hóa sơ bộ tốt hơn là được bổ sung vào dầu nguyên liệu được lưu huỳnh hóa sơ bộ này.

Bước phản ứng crackinh và reforming

Trong bước phản ứng crackinh và reforming mà là thiết yếu trong phương pháp sản xuất theo sáng chế, chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng chứa nhôm silicat tinh thể mà đã được xử lý gia nhiệt trong không khí chứa hơi nước trước được nạp vào lò phản ứng tầng cố định, và dầu nguyên liệu (chứa dầu được xử lý hydro hóa) được cho tiếp xúc với chất xúc tác để tạo phản ứng. Theo cách này, thu được sản phẩm chứa hydrocacbon thơm đơn vòng có 6 đến 8 nguyên tử cacbon.

Bước phản ứng crackinh và reforming được mô tả một cách cụ thể dưới đây.

Chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng

Chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng. Tức là, chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng trước khi xử lý gia nhiệt trong không khí chứa hơi nước, chứa nhôm silicat tinh thể. Lượng nhôm silicat tinh thể này không bị giới hạn cụ thể tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến 100% khối lượng, hoặc tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 20 đến 95% khối lượng, và vẫn tốt hơn là nằm trong khoảng từ 25 đến 90% khối lượng.

Nhôm silicat tinh thể

Được biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật này, nhôm silicat tinh thể có điểm axit trong Al là ví trí hoạt tính, và điểm axit này góp phần tạo ra phản ứng crackinh và reforming. Điểm axit của nhôm silicat tinh thể có tính chọn lọc, và cụ thể góp phần tạo ra phản ứng crackinh và reforming dầu nguyên liệu và hình thành phần cất BTX. Tuy nhiên, khi phản ứng diễn ra, cốc được hình thành từ từ và được lắng xuống, điều này dẫn đến sự suy giảm về hoạt tính.

Do hiệu suất hydrocacbon thơm đơn vòng có thể gia tăng thêm nên nhôm silicat tinh thể tốt hơn là bao gồm zeolit có lỗ kích thước trung bình và/hoặc zeolit có lỗ kích thước lớn làm thành phần chính.

Zeolit có lỗ kích thước trung bình là zeolit có cấu trúc khung vòng 10 cạnh và các ví dụ về zeolit có lỗ kích thước trung bình này bao gồm các zeolit có cấu trúc tinh thể kiểu AEL, kiểu EUO, kiểu FER, kiểu HEU, kiểu MEL, kiểu MFI, kiểu NES, kiểu TON, hoặc kiểu WEI. Trong số các ví dụ này, do hiệu suất của hydrocarbon thơm đơn vòng có thể gia tăng thêm, nên ưu tiên zeolit có cấu trúc tinh thể kiểu MFI.

Zeolit có lỗ kích thước lớn là zeolit có cấu trúc khung vòng 12 cạnh và các ví dụ về zeolit có lỗ kích thước lớn này bao gồm các zeolit có cấu trúc tinh thể kiểu AFI, kiểu ATO, kiểu BEA, kiểu CON, kiểu FAU, kiểu ME, kiểu LTL, kiểu MOR, kiểu MTW, hoặc kiểu OFF. Trong số các ví dụ này, các zeolit có cấu trúc tinh thể kiểu BEA, kiểu FAU, hoặc kiểu MOR là được ưu tiên do các zeolite này có thể được sử dụng sản xuất công nghiệp. Ngoài ra, do hiệu suất của hydrocarbon thơm đơn vòng có thể gia tăng thêm, nên ưu tiên zeolit có cấu trúc tinh thể kiểu BEA.

Theo sáng chế, do hiệu suất của hydrocarbon thơm đơn vòng có thể được cải thiện nên tốt hơn là bao gồm cả zeolit có lỗ kích thước trung bình và zeolit có lỗ kích thước lớn làm nhôm silicat tinh thể cấu thành nên chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocarbon thơm đơn vòng. Tỷ lệ trộn (tỷ lệ hỗn hợp pha trộn) của zeolit có lỗ kích thước trung bình vào zeolit có lỗ kích thước lớn là không bị giới hạn cụ thể, và tốt hơn là khoảng từ 6:4 đến 9,5:0,5, tức là, tăng lượng zeolit có lỗ xốp trung bình.

Ngoài ra zeolit có lỗ kích thước trung bình và/hoặc zeolit có lỗ kích thước lớn ra, nhôm silicat tinh thể có thể chứa zeolit có lỗ kích thước nhỏ có cấu trúc khung vòng ít ít hơn 10 cạnh và zeolit có lỗ kích thước siêu lớn có cấu trúc khung 14 cạnh hoặc nhiều hơn.

Ở trong bản mô tả này, các ví dụ về zeolit có lỗ kích thước nhỏ bao gồm các zeolit có cấu trúc tinh thể kiểu ANA, kiểu CHA, kiểu ERI, kiểu gIS, kiểu KFI, kiểu LTA, kiểu NAT, kiểu PAU và kiểu YUG.

Các ví dụ về zeolit có lỗ kích thước siêu lớn bao gồm các zeolit có cấu

trúc tinh thể kiểu CLO hoặc kiểu VPI.

Ngoài ra, trong nhôm silicat tinh thể, tỷ lệ mol (tỷ lệ Si/Al) của silic trên nhôm là 100 hoặc ít hơn và tốt hơn là 50 hoặc ít hơn. Khi tỷ lệ Si/Al của nhôm silicat tinh thể vượt quá 100, thì hiệu suất của hydrocacbon thơm đơn vòng trở nên thấp.

Tức là, tỷ lệ Si/Al càng cao, thì tính chọn lọc của hydrocacbon thơm càng tốt; tuy nhiên, hoạt tính bị giảm. Mặt khác, tỷ lệ Si/Al càng thấp, thì hoạt tính được cải thiện; tuy nhiên, tính chọn lọc của hydrocacbon thơm suy giảm. Ngoài ra, để thu được hiệu suất vừa ý của hydrocacbon thơm, thì tỷ lệ Si/Al của nhôm silicat tinh thể tốt hơn là 10 hoặc cao hơn.

Theo sáng chế, chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng tốt hơn là chứa ít nhất một thành phần được chọn từ nhóm chứa phospho, kim loại kiềm thổ và nguyên tố đất hiếm.

Phospho

Đối với trường hợp trong đó chỉ có phospho được bổ sung, hàm lượng phosphor trong chất xúc tác tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1% khối lượng đến 10,0% khối lượng đối với trường hợp trong đó tổng lượng chất xúc tác được xem là 100% khối lượng. Giới hạn dưới của hàm lượng phosphor tốt hơn là 0,1% khối lượng hoặc cao hơn và tốt hơn nữa là 0,2% khối lượng hoặc cao hơn do hãm sự suy giảm trong hiệu suất của các hydrocacbon thơm đơn vòng do sự giảm ở vị trí hoạt tính bởi sự giảm thủy nhiệt của chất xúc tác. Mặt khác, giới hạn trên của hàm lượng phosphor tốt hơn là 10,0% khối lượng hoặc ít hơn, tốt hơn nữa là 7,0% khối lượng hoặc ít hơn, và vẫn tốt hơn là 5,0% khối lượng hoặc ít hơn do tránh cho vị trí hoạt tính của chất xúc tác bị phủ bởi phospho dư và cải thiện hiệu suất của các hydrocacbon thơm đơn vòng.

Không có bất kỳ giới hạn cụ thể nào liên quan đến phương pháp bổ sung phosphor vào chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng và các ví dụ cho phương pháp này bao gồm phương pháp trong đó phosphor được mang

trên nhôm silicat tinh thể, alumingalosilicat kết tinh hoặc aluminzincosilicat kết tinh bằng cách sử dụng phương pháp trao đổi ion, phương pháp ngâm tẩm, hoặc tương tự, phương pháp trong đó hợp chất phosphor được bổ sung trong khi tổng hợp zeolit để thay thế phần bên trong của khung nhôm silicat tinh thể bằng phosphor, phương pháp trong đó chất gia tốc tinh thể chứa phosphor được sử dụng trong khi tổng hợp zeolit, và tương tự. Dung dịch dạng nước chứa các ion axit phosphoric mà được sử dụng trong việc bổ sung phosphor là không bị hạn chế một cách cụ thể và tốt hơn là có thể sử dụng dung dịch dạng nước được điều chế bằng cách hoàn tan axit phosphoric, diamoni hydro photphat, amoni dihydro photphat và photphat tan trong nước khác, hoặc tương tự trong nước với nồng độ tùy ý.

Kim loại kiềm thổ

Ít nhất một thành phần được chọn từ magiê (Mg), canxi (Ca), stronti (Sr) và bari (Ba) được sử dụng làm kim loại kiềm thổ. Trong số các kim loại kiềm thổ này, tốt hơn là sử dụng canxi hoặc stronti. Đối với trường hợp trong đó chỉ có kim loại kiềm thổ được bổ sung, thì hàm lượng kim loại kiềm thổ trong chất xúc tác tùy thuộc vào loại kim loại kiềm thổ được sử dụng, nhưng tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1% khối lượng đến 30% khối lượng đối với trường hợp trong đó tổng lượng chất xúc tác được xem là 100% khối lượng. Giới hạn dưới của hàm lượng kim loại kiềm thổ tốt hơn là 0,2% khối lượng hoặc nhiều hơn và tốt hơn nữa là 0,5% khối lượng hoặc nhiều hơn do sự suy giảm trong hiệu suất của hydrocacbon thơm đơn vòng theo thời gian do sự hình thành và sự bám đọng của cốc có thể được ngăn chặn. Mặt khác, giới hạn trên của hàm lượng kim loại kiềm thổ tốt hơn là 25% khối lượng hoặc ít hơn, và tốt hơn nữa là 20% khối lượng hoặc ít hơn do để tránh cho vị trí hoạt tính của chất xúc tác bị phủ bởi kim loại kiềm thổ dư và cải thiện hiệu suất của các hydrocacbon thơm đơn vòng. Ngay cả khi có nhiều loại kim loại kiềm thổ được bao gồm, thì tổng hàm lượng các kim loại kiềm thổ tốt hơn là ở trong khoảng đã được đề cập ở trên.

Phương pháp tương tự như đã được mô tả ở trên để bổ sung có thể được chấp nhận làm phương pháp bổ sung kim loại kiềm thổ vào chất xúc tác dùng để

sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng. Các ví dụ cụ thể của phương pháp này bao gồm phương pháp trong đó kim loại kiềm thổ được mang trên nhôm silicat tinh thể, alumingalosilicat kết tinh hoặc aluminzincosilicat kết tinh bằng cách sử dụng phương pháp trao đổi ion, phương pháp ngâm tẩm, hoặc tương tự; phương pháp trong đó hợp chất kim loại kiềm thổ được bổ sung trong khi tổng hợp zeolit để thay thế phần bên trong của khung nhôm silicat tinh thể bằng kim loại kiềm thổ, phương pháp trong đó chất gia tốc tinh thể chứa kim loại kiềm thổ được sử dụng trong khi tổng hợp zeolit, và tương tự. Không có bất kỳ giới hạn cụ thể nào nhưng tốt hơn là dung dịch nitric chứa kim loại kiềm thổ được sử dụng làm dung dịch dạng nước chứa kim loại kiềm thổ.

Nguyên tố đất hiếm

Ít nhất một thành phần được chọn từ lantan (La), xeri (Ce), prazeodim (Pr), neodim (Nd), samari (Sm), gadolini (Gd) và đyprosi (Dy) được sử dụng làm nguyên tố đất hiếm. Trong số các nguyên tố đất hiếm này, tốt hơn là sử dụng xeri (Ce) hoặc lantan (La).

Đối với trường hợp trong đó chỉ nguyên tố đất hiếm được bổ sung, thì hàm lượng nguyên tố đất hiếm trong chất xúc tác tùy thuộc vào loại nguyên tố đất hiếm được sử dụng, nhưng tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1% khối lượng đến 30% khối lượng đối với trường hợp trong đó tổng lượng chất xúc được xem là 100% khối lượng.

Giới hạn dưới của hàm lượng nguyên tố đất hiếm tốt hơn là 0,1% khối lượng hoặc lớn hơn do việc hãm sự suy giảm trong hiệu suất của các hydrocacbon thơm đơn vòng do sự giảm thủy nhiệt của chất xúc tác. Mặt khác, giới hạn trên của hàm lượng nguyên tố đất hiếm tốt hơn là 30% khối lượng hoặc ít hơn, tốt hơn là 25% khối lượng hoặc ít hơn, và vẫn tốt hơn là 20% khối lượng ít hơn do để tránh cho vị trí hoạt tính của chất xúc tác bị phủ bởi nguyên tố đất hiếm dư và cải thiện hiệu suất của các hydrocacbon thơm đơn vòng. Ngay cả khi nhiều loại nguyên tố đất hiếm được bao gồm, thì hàm lượng các kim loại kiềm thổ tốt hơn là ở trong khoảng đã được đề cập ở trên.

Phương pháp tương tự như đã được mô tả ở trên để bổ sung phospho có thể được chấp nhận làm phương pháp bổ sung nguyên tố đất hiếm vào chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocarbon thơm đơn vòng. Các ví dụ cụ thể về phương pháp này bao gồm phương pháp trong đó nguyên tố đất hiếm được mang trên nhôm silicat tinh thể, alumingalosilicat kết tinh hoặc aluminzincosilicat kết tinh bằng cách sử dụng phương pháp trao đổi ion, phương pháp ngâm tẩm, hoặc tương tự; phương pháp trong đó hợp chất nguyên tố đất hiếm được bổ sung trong khi tổng hợp zeolit để thay thế phần bên trong của khung nhôm silicat tinh thể bằng nguyên tố đất hiếm, phương pháp trong đó chất gia tốc tinh thể chứa nguyên tố đất hiếm được sử dụng trong khi tổng hợp zeolit, và tương tự. Không có bất kỳ giới hạn cụ thể nào, nhưng tốt hơn là dung dịch nitric chứa nguyên tố đất hiếm có thể được sử dụng làm dung dịch dạng nước chứa nguyên tố đất hiếm.

Khi chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocarbon thơm đơn vòng chứa nhiều loại gồm ít nhất một thành phần được chọn từ phospho, kim loại kiềm thổ và nguyên tố đất hiếm, thì tổng hàm lượng của ít nhất một thành phần tốt hơn là tương tự như hàm lượng phospho đối với trường hợp trong đó chỉ có phospho được bao gồm.

Chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocarbon thơm đơn vòng có thể chứa thêm gali và/hoặc kẽm. Khi chất xúc tác chứa kali và/hoặc kẽm, dự kiến là có thể sản xuất BTX một cách hiệu quả.

Các ví dụ về nhôm silicat tinh thể chứa kali và/hoặc kẽm bao gồm nhôm silicat tinh thể có gali được kết hợp vào trong khung mạng tinh thể (alumingalosilicat kết tinh), nhôm silicat tinh thể có kẽm được kết hợp vào trong khung mạng tinh thể (aluminzincosilicat kết tinh), nhôm silicat tinh thể có gali được mang trong đó (nhôm silicat tinh thể mang Ga), nhôm silicat tinh thể có kẽm được mang trong đó (nhôm silicat tinh thể mang kẽm), và nhôm silicat tinh thể chứa ít nhất một của nó.

Nhôm silicat tinh thể mang Ga và/hoặc nhôm silicat tinh thể mang kẽm là các nhôm silicat tinh thể trong đó gali và/hoặc kẽm được mang bằng cách sử dụng

phương pháp đã biết như phương pháp trao đổi ion hoặc phương pháp ngâm tẩm chẳng hạn. Không có bất kỳ giới hạn cụ thể nào liên quan đến nguồn gali và nguồn kẽm được sử dụng tại thời điểm này và các ví dụ của nó bao gồm các muối gali như gali nitrat và gali clorua chẳng hạn, các muối kẽm như gali oxit, kẽm nitrat, và kẽm clorua, zinc oxit, và tương tự chẳng hạn.

Giới hạn dưới hàm lượng gali và/hoặc kẽm tốt hơn là 0,01% khối lượng hoặc nhiều hơn và tốt hơn nữa là 0,1% khối lượng hoặc nhiều hơn đối với trường hợp trong đó tổng lượng chất xúc tác được xem là 100% khối lượng. Khi hàm lượng gali và/hoặc kẽm ít hơn 0,01% khối lượng, thì điều không tốt là hiệu quả về việc cải thiện hiệu suất của hydrocacbon thơm đơn vòng có thể không đạt được. Mặt khác, giới hạn trên của hàm lượng gali và/hoặc kẽm trong chất xúc tác tốt hơn là 5% khối lượng hoặc ít hơn, tốt hơn nữa là 3% khối lượng hoặc ít hơn, vẫn tốt hơn nữa là 2% khối lượng hoặc ít hơn, và vẫn tốt hơn là 1% khối lượng hoặc ít hơn đối với trường hợp trong đó tổng lượng chất xúc tác được xem là 100% khối lượng. Khi hàm lượng gali và/hoặc kẽm vượt quá 5% khối lượng, điều không tốt là cốc hình thành và bám đọng vào chất xúc tác trở nên đáng kể, và hiệu suất của hydrocacbon thơm đơn vòng trở nên thấp.

Alumingalosilicat kết tinh và/hoặc aluminzincosilicat kết tinh là các nhôm silicat tinh thể có cấu trúc trong đó cấu trúc SiO_4 , AlO_4 và $\text{GaO}_4/\text{ZnO}_4$ được sắp xếp tứ diện trong khung và có thể thu được bằng cách sử dụng sự kết tinh bằng gel thông qua tổng hợp thủy nhiệt, phương pháp trong đó gali và/hoặc kẽm được thêm vào trong khung mạng tinh thể của nhôm silicat tinh thể, hoặc phương pháp trong đó nhôm được thêm vào trong khung mạng tinh thể của galosilicat kết tinh và/hoặc zincosilicat kết tinh.

Chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng có thể được tạo ra bằng cách nung alumingalosilicat kết tinh/aluminzincosilicat kết tinh mang ít nhất một thành phần được chọn từ phospho, kim loại kiềm thổ và kim loại đất hiếm, và nhôm silicat tinh thể mang gali/kẽm (với nhiệt độ nung nằm trong khoảng từ 300°C đến 900°C) như đã được mô tả ở trên.

Ngoài ra, chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng được tạo ra dưới dạng bột, dạng hạt, dạng viên, hoặc dạng tương tự tùy thuộc dạng phản ứng trong thiết bị phản ứng crackinh và reforming. Theo sáng chế, lò phản ứng tầng cố định được sử dụng làm thiết bị phản ứng crackinh và reforming, và chất xúc tác có dạng hạt hoặc dạng viên được sử dụng.

Trong trường hợp thu được chất xúc tác có dạng hạt hoặc dạng viên, nếu cần, chất liên kết có thể được trộn với chất xúc tác này. Cụ thể là, sau khi trộn chất liên kết với chất xúc tác, bằng ép khuôn sử dụng nhiều máy ép khuôn, thì thu được chất xúc tác có dạng hạt hoặc dạng viên.

Các ví dụ về chất liên kết bao gồm các oxit không hoạt hóa, như silic oxit, alumin, và chất vô cơ như oxit chứa silic và nhôm chẳng hạn. Các ví dụ về oxit chứa silic và nhôm bao gồm khoáng đất sét như caolan ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) chẳng hạn.

Đối với trường hợp trong đó chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng chứa chất liên kết, thì chất chứa phosphor, kim loại kiềm thổ và/hoặc nguyên tố đất hiếm có thể được sử dụng làm chất liên kết miễn là hàm lượng phosphor, kim loại kiềm thổ và/hoặc nguyên tố đất hiếm ở trong khoảng thích hợp đã được mô tả ở trên.

Ngoài ra, đối với trường hợp trong đó chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng chứa chất liên kết, cũng có thể trộn chất liên kết và nhôm silicat tinh thể mang gali và/hoặc kẽm hoặc trộn chất liên kết và alumingalosilicat kết tinh và/hoặc aluminzincosilicat kết tinh và sau đó bổ sung phosphor, kim loại kiềm thổ và/hoặc nguyên tố đất hiếm, nhờ đó tạo ra chất xúc tác.

Xử lý gia nhiệt bằng hơi nước

Trước khi nạp vào thiết bị phản ứng crackinh và reforming được sử dụng trong phản ứng crackinh và reforming của dầu nguyên liệu, thì chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng được tiến hành xử lý gia nhiệt bằng hơi

nước trước, tức là, xử lý gia nhiệt trong không khí chứa hơi nước. Bằng cách tiến hành xử lý gia nhiệt bằng hơi nước, được biết đến bởi người có trình độ trung bình trong lĩnh vực, thì Al có các điểm axit với hoạt tính cao có thể suy giảm trong chất xúc tác (bị tiêu biến một phần). Tức là, các điểm axit mà góp phần cụ thể tạo ra phản ứng trong giai đoạn bắt đầu của bước (giai đoạn bắt đầu của phản ứng) nhưng bị giảm đáng kể do sự hình thành và bám đọng (lắng) của cốc có thể giảm xuống.

Do đó, bằng cách sử dụng chất xúc tác mà được tiến hành xử lý như vậy, mặc dù hiệu quả của phản ứng crackinh và reforming, tức là, hiệu suất của phần cất BTX bị suy giảm không đáng kể ở giai đoạn bắt đầu của bước, sự suy giảm của chất xúc tác mà xảy ra khi diễn ra phản ứng có thể được hãm lại. Kết quả là, dầu nguyên liệu có thể được tiến hành phản ứng crackinh và reforming (tối thiểu hóa sự suy giảm trong hiệu suất của phần cất BTX) một cách đồng nhất trong một bước. Ngoài ra, do sự suy giảm trong hiệu suất do sự giảm của chất xúc tác có thể được hãm lại, nên cho dù Al có các điểm axit với hoạt tính cao bị suy giảm trong chất xúc tác, thì hiệu suất của phần cất BTX trong toàn bộ bước phản ứng crackinh và reforming có thể được cải thiện.

Nhiệt độ gia nhiệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ 560°C đến 850°C, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 700°C đến 800°C là điều kiện cụ thể cho việc xử lý gia nhiệt bằng hơi nước này.

Khi nhiệt độ gia nhiệt thấp hơn 560°C, thì Al có các điểm axit với hoạt tính cao trong chất xúc tác có thể không bị giảm xuống. Mặt khác, khi nhiệt độ gia nhiệt vượt quá 850°C, thì chi phí đòi hỏi cho việc xử lý này trở nên quá lớn.

Hàm lượng hơi nước trong không khí xử lý trong khi gia nhiệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10% đến 100%, và tốt hơn nữa là 20% hoặc cao hơn. Đối với trường hợp trong đó hàm lượng hơi nước ít hơn 100%, thì không khí hoặc nitơ được sử dụng làm khí cùng xuất hiện.

Nhiệt độ gia nhiệt và hàm lượng hơi nước được lựa một cách chọn thích hợp tùy thuộc thời gian xử lý. Cụ thể là, đối với trường hợp trong đó nhiệt độ gia nhiệt và hàm lượng hơi nước là cao, thì thời gian xử lý có thể được rút ngắn một

cách tương đối. Mặt khác, đối với trường hợp trong đó nhiệt độ gia nhiệt và hàm lượng hơi nước là thấp, thì việc kéo dài thời gian xử lý là cần thiết. Thời gian xử lý tốt hơn là 10 phút hoặc lâu hơn và dưới 24 giờ. Khi thời gian xử lý ít hơn 10 phút, thì các điều kiện xử lý thủy nhiệt trở nên đồng nhất. Mặt khác, khi thời gian xử lý là 24 giờ hoặc lâu hơn, thì việc xử lý này trở nên không hiệu quả do thiết bị đã được sử dụng trong khoảng thời gian dài.

Cụ thể là, đối với trường hợp trong đó nhiệt độ gia nhiệt nằm trong khoảng từ 700°C đến 800°C và hàm lượng hơi nước là 20% hoặc nhiều hơn, thì thời gian xử lý có thể là 15 phút hoặc lâu hơn và 5 giờ hoặc ít hơn.

Ngoài ra, khi tiến hành xử lý gia nhiệt bằng hơi nước, tốt hơn là tiến hành xử lý làm khô bằng nhiệt của chất xúc tác là việc xử lý sơ bộ. Bằng cách tiến hành việc xử lý sơ bộ này (xử lý làm khô bằng nhiệt) và sau đó tiến hành xử lý chính (xử lý gia nhiệt bằng hơi nước), thì thời gian cho việc xử lý chính có thể được rút ngắn và có thể giảm chi phí được yêu cầu cho xử lý gia nhiệt bằng hơi nước.

Ví dụ, lò nhiều giai đoạn có thể được sử dụng làm thiết bị để tiến hành xử lý gia nhiệt bằng hơi nước. Trong trường hợp này, bằng cách tiến hành xử lý làm khô bằng nhiệt ở giai đoạn khởi tạo và tiến hành xử lý gia nhiệt bằng hơi nước ở giai đoạn sau, thì chất xúc tác có thể liên tục được xử lý. Có thể tiến hành xử lý gia nhiệt bằng hơi nước sau khi nạp chất xúc tác vào thiết bị phản ứng. Thiết bị gia nhiệt xử lý thủy nhiệt từng mẻ có thể được sử dụng.

Bằng cách tiến hành xử lý gia nhiệt bằng hơi nước, như đã được mô tả ở trên, cụ thể là, Al có các điểm axit với hoạt tính cao có thể bị suy giảm trong chất xúc tác (bị tiêu biến một phần). Ngoài ra, đối với trường hợp trong đó chất xúc tác chứa chất liên kết, tức là, silic oxit, alumin và/hoặc oxit chứa silic và nhôm, thì các điểm axit của chất liên kết này có thể bị suy giảm (bị tiêu biến một phần).

Kết quả là, có thể được hãm lại sự hình thành của cốc bởi các điểm axit của chất liên kết và do đó, có thể hãm lại sự suy giảm của chất xúc tác trong bước phản ứng crackinh và reforming.

Dạng phản ứng

Theo sáng chế, tầng cố định có thể được sử dụng như đã được mô tả ở trên làm dạng phản ứng của phản ứng crackinh và reforming.

Lò phản ứng tầng cố định có chi phí thiết bị là cực rẻ so với lò phản ứng tầng sôi hoặc lò phản ứng tầng di chuyển. Tức là, tầng cố định có chi phí xây dựng và các chi phí vận hành là rẻ so với tầng sôi hoặc tầng di chuyển. Lò phản ứng đơn có thể được sử dụng để lặp lại phản ứng crackinh và reforming và sự tái sinh chất xúc tác làm lò phản ứng tầng cố định; tuy nhiên, để liên tục tiến hành phản ứng crackinh và reforming, tốt hơn là sử dụng 2 lò phản ứng hoặc nhiều hơn, để lặp lại phản ứng crackinh và reforming và sự tái sinh chất xúc tác trong khi chuyển đổi giữa các lò phản ứng.

Tức là, trong lò phản ứng tầng cố định là thiết bị phản ứng crackinh và reforming, bằng cách liên tục tiến hành phản ứng crackinh và reforming, cốc được bám đọng vào bề mặt của chất xúc tác, nên hoạt tính của chất xúc tác giảm. Khi hoạt tính giảm như đã được mô tả ở trên, trong bước phản ứng crackinh và reforming, hiệu suất của các hydrocacbon thơm đơn vòng có 6 đến 8 nguyên tử cacbon (phần cất BTX) suy giảm. Do đó, việc xử lý tái sinh chất xúc tác trở nên cần thiết.

Nhiệt độ phản ứng

Nhiệt độ phản ứng khi dầu nguyên liệu được cho tiếp xúc với và được phản ứng với chất xúc tác là không bị giới hạn cụ thể, nhưng tốt hơn là nằm trong khoảng từ 350°C đến 700°C và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 400°C đến 650°C. Khi nhiệt độ phản ứng thấp hơn 350°C, hoạt tính phản ứng là không đầy đủ. Khi nhiệt độ phản ứng vượt quá 700°C, phản ứng trở nên bất lợi do năng lượng và lượng cốc được hình thành là tăng đáng kể và do đó hiệu suất của phần cất BTX giảm xuống.

Áp suất phản ứng

Áp suất phản ứng khi dầu nguyên liệu được cho tiếp xúc với và được phản

ứng với chất xúc tác nằm trong khoảng từ 0,1MPaG đến 2,0MPaG. Tức là, dầu nguyên liệu được cho tiếp xúc với chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng ở áp suất nằm trong khoảng từ 0,1MPaG đến 2,0MPaG.

Theo sáng chế, do khái niệm phản ứng là hoàn toàn khác so với khái niệm về phương pháp của lĩnh vực kỹ thuật được đề cập trong đó sự thủy phân được sử dụng, nên là không đòi hỏi điều kiện áp suất cao, mà được ưu tiên trong sự thủy phân. Ngược lại, áp suất cao hơn cần thiết gia tăng crackinh và tạo ra khí nhẹ không mong muốn làm sản phẩm phụ, điều này là không tốt. Ngoài ra, sự không cần thiết về điều kiện áp suất cũng được ưu tiên xét theo thiết kế của thiết bị phản ứng. Tức là, khi áp suất phản ứng nằm trong khoảng từ 0,1MPaG đến 2,0MPaG, thì có thể tạo ra phản ứng crackinh và reforming một cách hiệu quả.

Thời gian phản ứng

Thời gian phản ứng giữa dầu nguyên liệu và chất xúc tác không gì giới hạn cụ thể miễn là phản ứng mong muốn về cơ bản diễn ra và, ví dụ, thời gian luân chuyển của khí qua chất xúc tác tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2 giây đến 150 giây, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 3 giây đến 100 giây, và vẫn tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5 giây đến 80 giây. Khi thời gian phản ứng ngắn hơn 2 giây, thì về cơ bản phản ứng là khó xảy ra. Khi thời gian phản ứng vượt quá 150 giây, điều không tốt là lượng cốc lắng trên chất xúc tác trở nên lớn và quy mô của thiết bị trở nên lớn.

Xử lý tái sinh

Bằng cách sử dụng 2 lò phản ứng tầng cố định hoặc nhiều hơn, có thể liên tục tiến hành phản ứng crackinh và reforming bằng cách tiến hành phản ứng crackinh và reforming trong lò phản ứng tầng cố định được xác định trước trong khoảng thời gian định trước, và sau đó chuyển đổi sang lò phản ứng tầng cố định khác để tiến hành phản ứng crackinh và reforming tiếp theo. Đối với lò phản ứng tầng cố định mà ngưng vận hành việc xử lý phản ứng crackinh và reforming, thì việc tái sinh của chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng có hoạt tính bị giảm có thể được tiến hành. Theo cách khác, chỉ 1 lò phản ứng tầng cố

định có thể được sử dụng để liên tục tiến hành phản ứng và tái sinh.

Do sự giảm của chất xúc tác chủ yếu được tạo ra bởi việc bám đọng của cốc vào bề mặt chất xúc tác, việc xử lý để loại bỏ cốc khỏi bề mặt chất xúc tác được tiến hành là việc xử lý sự tái sinh. Cụ thể là, không khí được lưu thông trong lò phản ứng tầng cố định (thiết bị phản ứng crackinh và reforming) và cốc bám đọng vào bề mặt chất xúc tác được đốt cháy. Do lò phản ứng tầng cố định được duy trì ở nhiệt độ đủ cao, nên cốc bám đọng vào bề mặt chất xúc tác dễ dàng bị đốt cháy một cách đơn giản bằng không khí đang lưu thông. Tuy nhiên, khi không khí thường được cấp và được lưu thông trong lò phản ứng tầng cố định, sự cháy đột ngột là điều được quan tâm. Do đó, tốt hơn là cấp và lưu thông không khí có nồng độ oxy giảm bằng cách trộn trước nitơ vào lò phản ứng tầng cố định. Tức là, do không khí được sử dụng trong xử lý việc tái sinh ví dụ, tốt hơn là được sử dụng không khí có nồng độ oxy giảm nằm trong khoảng từ chừng một số % đến 10%. Ngoài ra, không cần cân bằng nhiệt độ phản ứng và nhiệt độ tái sinh và các nhiệt độ ưu tiên này có thể được thiết đặt một cách thích hợp.

Sau đây, phương án về trường hợp trong đó dầu nặng được crackinh bằng nhiệt từ thiết bị sản xuất etylen được sử dụng làm dầu nguyên liệu sẽ được mô tả chi tiết làm ví dụ của phương pháp theo sáng chế dựa trên hình vẽ các đi kèm. Fig.1 là hình vẽ mô tả ví dụ về thiết bị sản xuất etylen được sử dụng để tiến hành phương pháp sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng có 6 đến 8 nguyên tử cacbon theo sáng chế và Fig.2 là hình vẽ mô tả quy trình crackinh và reforming của thiết bị sản xuất etylen được mô tả trên Fig.1.

Đầu tiên, kết cấu giản lược của ví dụ về thiết bị sản xuất etylen được sử dụng trong một phương án theo phương pháp của sáng chế sẽ được mô tả dựa vào Fig.1.

Thiết bị sản xuất etylen là không bị giới hạn ở kết cấu được thể hiện trên Fig.1, và các phần ngoài quy trình crackinh và reforming được minh họa trên Fig.2 có thể là thiết bị sản xuất etylen thông thường bao gồm bước crackinh và bước tách và tinh chế. Do đó, thiết bị được tạo ra trong đó quy trình crackinh và reforming

theo sáng chế được bổ sung vào thiết bị sản xuất etylen hiện tại để sản xuất etylen cũng được bao gồm trong phạm vi của phương án về thiết bị sản xuất etylen theo sáng chế. Các ví dụ về thiết bị sản xuất etylen thông thường này bao gồm thiết bị đã được mô tả trong tài liệu phi sáng chế 1.

Thiết bị sản xuất etylen được sử dụng trong phương án này cũng được gọi là máy nghiền hơi nước, thiết bị nghiền hơi nước, hoặc tương tự và, như được minh họa trên Fig.1, bao gồm lò nung crackinh 1 và cơ cấu thu gom sản phẩm 2 mà tách và thu gom hydro, etylen, propylen, phần cất C4, và phần cất chứa hydrocacbon thơm đơn vòng có 6 đến 8 nguyên tử cacbon (phần cất BTX: xăng được crackinh) một cách tương ứng từ sản phẩm được crackinh được tạo ra trong lò nung crackinh 1.

Lò nung crackinh 1 crackinh bằng nhiệt các nguyên liệu như phần cất naphta, phần cất xăng, và phần cất nhẹ, tạo ra hydro, etylen, propylen, phần cất C4, và phần cất BTX, và tạo ra dầu nặng được crackinh bằng nhiệt là dầu thải (dầu cặn) nặng hơn phần cất BTX. Dầu nặng được crackinh bằng nhiệt này được gọi là dầu thải thơm nặng (dầu HAR) trong một số trường hợp. Các điều kiện vận hành lò nung crackinh 1 là không bị giới hạn và lò nung crackinh này có thể vận hành trong các điều kiện thông thường. Ví dụ, hơi nước pha loãng được sử dụng làm nguyên liệu và lò nung crackinh này được vận hành ở nhiệt độ phản ứng crackinh nhiệt nằm trong khoảng từ 770°C đến 850°C và thời gian duy trì (thời gian phản ứng) nằm trong khoảng từ 0,1 giây đến 0,5 giây. Khi nhiệt độ crackinh nhiệt là thấp hơn 770°C, thì việc crackinh không diễn ra và sản phẩm đích có thể không thu được và do đó giới hạn dưới về nhiệt độ phản ứng crackinh nhiệt tốt hơn nữa là 775°C hoặc cao hơn và vẫn tốt hơn là 780°C hoặc cao hơn. Mặt khác, khi nhiệt độ crackinh nhiệt vượt quá 850°C, lượng khí hình thành tăng đột ngột, do đó, tạo ra cản trở sự vận hành của lò nung crackinh 1, và do đó giới hạn trên của nhiệt độ phản ứng crackinh nhiệt tốt hơn nữa là 845°C hoặc thấp hơn và vẫn tốt hơn là 840°C hoặc thấp hơn. Tỷ lệ hơi nước/nguyên liệu (tỷ lệ khối lượng) mong muốn là nằm trong khoảng từ 0,2 đến 0,9, mong muốn hơn là nằm trong khoảng từ 0,25 đến 0,8, và vẫn mong muốn hơn là nằm trong khoảng từ 0,3 đến 0,7. Thời gian duy trì

(thời gian phản ứng) của nguyên liệu mong muốn hơn là nằm trong khoảng từ 0,15 giây đến 0,45 giây và vẫn mong muốn hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,2 giây đến 0,4 giây.

Cơ cấu thu gom sản phẩm 2 bao gồm bước tách dầu nặng được crackinh bằng nhiệt 3 và còn bao gồm bao gồm các bộ phận thu gom riêng rẽ mà tách và thu gom hydro, etylen, propylen, phần cất C4, và phần cất chứa hydrocacbon thơm đơn vòng có 6 đến 8 nguyên tử cacbon (phần cất BTX: xăng được crackinh) một cách tương ứng.

Bước tách dầu nặng được crackinh bằng nhiệt 3 là tháp chưng cất mà tách sản phẩm được crackinh thu được trong lò nung crackinh 1 thành thành phần có nhiệt độ sôi cao hơn và thành phần có nhiệt độ sôi thấp hơn trên cơ sở nhiệt độ sôi riêng trước khi bắt đầu chưng cất chính. Thành phần có nhiệt độ sôi thấp hơn được tách trong bước tách dầu nặng được crackinh bằng nhiệt 3 được chiết ở dạng khí và được điều áp bằng cách sử dụng máy nén khí được crackinh 4. Nhiệt độ sôi riêng được thiết đặt sao cho các sản phẩm đích của thiết bị sản xuất etylen, tức là, hydro, etylen, propylen, ngoài ra, phần cất C4, và xăng được crackinh (BTX phần cất), được bao gồm chủ yếu trong thành phần có nhiệt độ sôi thấp hơn.

Ngoài ra, thành phần có nhiệt độ sôi cao hơn (phần cất đáy) được tách trong bước tách dầu nặng được crackinh bằng nhiệt 3 trở thành dầu nặng được crackinh bằng nhiệt và có thể được tách thêm nếu cần. Ví dụ, phần cất xăng, dầu nặng được crackinh bằng nhiệt nhẹ, dầu nặng được crackinh bằng nhiệt nặng, và tương tự có thể được tách và được thu gom bằng cách sử dụng tháp chưng cất hoặc tương tự.

Khí (khí được crackinh) mà được tách trong bước tách dầu nặng được crackinh bằng nhiệt 3 và được điều áp bằng cách sử dụng máy nén khí được crackinh 4 được tách thành hydro và thành phần có nhiệt độ sôi cao hơn hydro trong bước tách lạnh cryo 5 sau khi rửa hoặc tương tự. Tiếp theo, thành phần nặng hơn hydro được cấp đến tháp loại metan 6 và metan được tách và được thu gom. Ngoài kết cấu đã được mô tả ở trên ra, bộ phận thu gom hydro 7 và bộ phận thu

gom metan 8 được tạo ra trên phía sau của bước tách lạnh cryo 5. Cả hydro và metan được thu gom đều được sử dụng trong quy trình mới được mô tả phía dưới.

Thành phần có nhiệt độ sôi cao hơn được tách trong tháp loại metan 6 được cấp đến tháp loại etan 9. Etylen, etan, và thành phần có nhiệt độ sôi cao hơn etylen và etan được tách trong tháp loại etan 9. Etylen và etan được tách trong tháp loại etan 9 được tách thành etylen và etan bằng cách sử dụng tháp tinh cất etylen 10 và etylen và etan được thu gom một cách tương ứng. Ngoài kết cấu đã được mô tả ở trên ra, bộ phận thu gom etan 11 và bộ phận thu gom etylen 12 được tạo ra trên phía sau tháp tinh cất etylen 10.

Etylen được thu gom trở thành sản phẩm chính tức là được tạo ra bằng cách sử dụng thiết bị sản xuất etylen. Ngoài ra, etan được thu gom cũng có thể được cấp đến lò nung crackinh 1 cùng với các nguyên liệu như phần cất naphta, phần cất xăng, và phần cất nhẹ và được tuần hoàn.

Thành phần có nhiệt độ sôi cao hơn được tách trong tháp loại etan 9 được cấp đến tháp loại propan 13. Ngoài ra, propylen, propan, và thành phần có nhiệt độ sôi cao hơn nhiệt độ sôi của propylen và propan được tách trong tháp loại propan 13. Từ propylen và propan được tách trong tháp loại propan 13, propylen được tinh cất và được tách bằng cách sử dụng tháp tinh cất propylen 14 và được thu gom. Ngoài kết cấu đã được mô tả ở trên ra, bộ phận thu gom propan 15 và bộ phận thu gom propylen 16 được tạo ra trên phía sau của tháp tinh cất propylen 14. Propylen được thu gom cũng trở thành sản phẩm chính tức là được tạo ra bằng cách thiết bị sản xuất etylen cùng với etylen.

Thành phần có nhiệt độ sôi cao hơn được tách trong tháp loại propan 13 được cấp đến tháp khử penate 17. Ngoài ra, thành phần có 5 nguyên tử cacbon hoặc ít hơn và thành phần có nhiệt độ sôi cao hơn thành phần đã được mô tả ở trên, tức là, thành phần có 6 nguyên tử cacbon hoặc nhiều hơn, được tách trong tháp khử penate 17. Thành phần có 5 nguyên tử cacbon hoặc ít hơn được tách trong tháp khử penate 17 được tách thành phần cất C4 chủ yếu được tạo ra từ thành phần có 4 nguyên tử cacbon và phần cất C5 chủ yếu được tạo ra từ thành phần có 5 nguyên

tử cacbon trong tháp loại butan 18 và các phần cất được thu gom một cách tương ứng. Thành phần có 4 nguyên tử cacbon được tách trong tháp loại butan 18 có thể được cấp bổ sung đến cơ cấu chiết và chưng cất hoặc tương tự, được tách thành butadien, butan, isobutan, và butylen, và các chất này có thể được thu gom một cách tương ứng. Ngoài kết cấu đã được mô tả ở trên ra, bộ phận thu gom butylen (không được minh họa) được tạo ra trên phía sau của tháp loại butan 18.

Thành phần có nhiệt độ sôi cao hơn được tách trong tháp khử penate 17, tức là, thành phần có 6 nguyên tử cacbon hoặc nhiều hơn, chủ yếu chứa hydrocacbon thơm đơn vòng có 6 đến 8 nguyên tử cacbon và do đó được thu gom làm xăng được crack. Ngoài ra kết cấu đã được mô tả ở trên ra, bộ phận thu gom xăng được crackinh 19 được tạo ra trên phía sau của tháp khử penate 17.

Xăng được crackinh (phần cất BTX) được thu gom trong bộ phận thu gom xăng được crackinh 19 được cấp đến cơ cấu tinh chế BTX 20 mà tách xăng được crackinh thành benzen, toluen, và đimetylbenzen và sau đó thu gom các sản phẩm này một cách tương ứng. Trong bản mô tả này, benzen, toluen, và đimetylbenzen cũng có thể được tách và được thu gom một cách tương ứng và cơ cấu tinh chế BTX mong muốn là được thiết lập theo quan điểm sản xuất hóa chất.

Tại thời điểm này, thành phần (C9+) có 9 nguyên tử cacbon hoặc nhiều hơn được chứa trong xăng được crackinh được tách từ phần cất BTX và được thu gom trong cơ cấu tinh chế BTX 20. Cũng có thể thiết lập bộ phận để tách trong cơ cấu tinh chế BTX 20. Thành phần có 9 nguyên tử cacbon hoặc nhiều hơn có thể được sử dụng làm dầu nguyên liệu để sản xuất BTX được mô tả phía dưới tương tự với dầu nặng được crackinh bằng nhiệt được tách trong bước tách dầu nặng được crackinh bằng nhiệt.

Tiếp theo, phương pháp sản xuất hydrocacbon bằng cách sử dụng thiết bị sản xuất etylen, tức là, phương pháp sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng có 6 đến 8 nguyên tử cacbon theo một phương án của sáng chế, sẽ được mô tả dựa trên các Fig.1 và 2.

Thiết bị sản xuất etylen theo phương án này là thiết bị mà, như được minh

họa trên Fig.1, tạo ra olefin và phần cất BTX trong quy trình crackinh và reforming 21 bằng cách sử dụng dầu nặng được crackinh bằng nhiệt (dầu HAR) được tách và được thu gom trong bước tách dầu nặng được crackinh bằng nhiệt 3, tức là, chủ yếu hydrocacbon (hydrocacbon thơm) có 9 nguyên tử cacbon hoặc nhiều hơn nặng hơn phần cất BTX làm dầu nguyên liệu. Ngoài ra, cũng có thể sử dụng dầu nặng còn lại sau khi thu gom phần cất BTX từ bộ phận thu gom xăng được crackinh 19 làm nguyên liệu.

Trong phần sau của bước tách dầu nặng được crackinh bằng nhiệt 3, phần của các phần cất được hình thành sau khi tách dầu nặng được crackinh bằng nhiệt thành nhiều phần cất hoặc dầu còn lại sau khi các hóa chất khác hoặc các nhiên liệu được tạo ra từ các phần cất được tách này cũng là phần của dầu thải (dầu cặn) thu được từ lò nung crackinh 1 và do đó được chứa trong dầu nặng được crackinh bằng nhiệt theo sáng chế, tức là, dầu nặng được crackinh bằng nhiệt thu được từ thiết bị sản xuất etylen. Các ví dụ về việc sản xuất các hóa chất hoặc các nhiên liệu từ các phần cất được tách bao gồm việc sản xuất nhựa dầu mỏ từ dầu nặng được crackinh bằng nhiệt nhẹ có chừng 9 hoặc 10 nguyên tử cacbon. Ngoài ra, phần của các phần cất được hình thành trong khi tách phần cất dầu nặng thu được bằng cách thu gom phần cất BTX từ bộ phận thu gom xăng được crackinh 19 thành nhiều phần cất hoặc dầu còn lại sau khi các hóa chất hoặc các nhiên liệu khác được tạo ra từ các phần cất được tách này tương tự cũng được chứa trong dầu nặng được crackinh bằng nhiệt.

Trong phương án này, thiết bị có kết cấu được minh họa trên Fig.2 để tiến hành quy trình crackinh và reforming 21. Kết cấu của thiết bị được mô tả trên Fig.2 là nhằm tạo ra hydrocacbon thơm đơn vòng có 6 đến 8 nguyên tử cacbon (phần cất BTX) trong đó dầu nặng được crackinh bằng nhiệt thu được từ thiết bị sản xuất etylen này được sử dụng làm dầu nguyên liệu và phần cất BTX được tạo ra.

Các đặc tính của dầu nặng được crackinh bằng nhiệt

Trong khi không có bất kỳ sự mô tả cụ thể nào, dầu nặng được crackinh bằng nhiệt theo sáng chế tốt hơn là các đặc tính sau.

Các đặc tính thu được từ thử nghiệm chưng cất thay đổi đáng kể tùy thuộc vào nhiệt độ crackinh hoặc nguyên liệu crackinh, nhưng nhiệt độ chưng cất 10% thể tích (T10) tốt hơn là nằm trong khoảng từ 145°C đến 230°C. Nhiệt độ chưng cất 90% thể tích (T90) và điểm kết thúc thay đổi nhiều hơn đáng kể tùy thuộc vào các phần cất được sử dụng và do đó là không có bất kỳ giới hạn nào. Tuy nhiên, khi phần cất thu được một cách trực tiếp từ bước tách dầu nặng được crackinh bằng nhiệt được sử dụng, ví dụ, nhiệt độ chưng cất 90% thể tích (T90) tốt hơn là nằm trong khoảng từ 400°C đến 600°C và điểm kết thúc (Ending point-EP) tốt hơn là nằm trong khoảng từ 450°C đến 800°C.

Tốt hơn là tỷ trọng ở 15°C là nằm trong khoảng từ 1,03g/cm³ đến 1,08g/cm³, độ nhớt động học ở 50°C là nằm trong khoảng từ 20mm²/giây đến 45mm²/giây, hàm lượng lưu huỳnh (thành phần lưu huỳnh) là nằm trong khoảng từ 200 phần triệu khối lượng đến 700 phần triệu khối lượng, hàm lượng nitơ (thành phần nitơ) là 20 phần triệu khối lượng hoặc ít hơn, và hydrocacbon thơm là 80% thể tích hoặc nhiều hơn.

Trong bản mô tả này, thử nghiệm chưng cất là thử nghiệm trong đó các đặc tính được đo theo “Testing Method For Distillation Of Petroleum Products” đã được mô tả trong tài liệu JIS K 2254, tỷ trọng ở 15°C là tỷ trọng được đo theo “Vibrating Density Testing Method” của “Crude Petroleum And Petroleum Products-Determination Of Density And Petroleum Measurement Tables (excerpt)” đã được mô tả trong tài liệu JIS K 2249, độ nhớt động học ở 50°C là giá trị thu được theo tài liệu JIS K 2283 “Crude Petroleum And Petroleum Products-Determination Of Kinematic Viscosity And Calculation Method For Viscosity Index Of Crude Oil And Petroleum Products”, hàm lượng lưu huỳnh là hàm lượng lưu huỳnh được đo theo “Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Method” của “Crude Petroleum And Petroleum Products-Determination Of Sulfur Content” đã được mô tả trong tài liệu JIS K 2541-1992, hàm lượng nitơ là hàm lượng nitơ được đo theo “Crude Petroleum And Petroleum Products-Determination Of Nitrogen Content” theo JIS K 2609, và hàm lượng hydrocacbon thơm là hàm lượng tổng các hydrocacbon thơm được đo bằng cách sử dụng Japan Petroleum

Institute Standard JPI-5S-49-97 “Hydrocarbon Type Testing Method For Petroleum Products Using High Performance Liquid Chromatography”, một cách tương ứng.

Tuy nhiên, trong phương án này, dầu nặng được crackinh bằng nhiệt không được trực tiếp sử dụng làm dầu nguyên liệu. Dầu nặng được crackinh bằng nhiệt này được chưng cất và được tách trước ở nhiệt độ cắt được định trước (nhiệt độ chưng cất 90% thể tích là 390°C) trong tháp chưng cất 30 trước được minh họa trên Fig.2 và được tách thành phần cất nhẹ (dầu nặng được crackinh bằng nhiệt nhẹ) và phần cất nặng (dầu nặng được crackinh bằng nhiệt nặng). Ngoài ra, phần cất nhẹ này được sử dụng làm dầu nguyên liệu. Do đó dầu nguyên liệu thu được là dầu có nhiệt độ chưng cất 10% thể tích 140°C hoặc cao hơn và nhiệt độ chưng cất 90% thể tích 390°C hoặc thấp hơn.

Dầu nguyên liệu theo phương án này có thể gồm có các nguyên liệu gốc khác miễn là dầu nguyên liệu bao gồm dầu nặng được crackinh bằng nhiệt thu được từ thiết bị sản xuất etylen.

Phần cất nặng được lưu trữ riêng và được sử dụng làm, ví dụ, nhiên liệu.

Ngoài dầu nặng được crackinh bằng nhiệt nhẹ thu được bằng cách xử lý chưng cất trong tháp chưng cất 30 trước ra, thành phần (hydrocacbon thơm) có 9 nguyên tử cacbon hoặc nhiều hơn được tách và được thu gom trong bộ phận thu gom xăng được crackinh 19 như đã được mô tả ở trên cũng có thể được sử dụng làm dầu nguyên liệu theo phương án này.

Ngoài ra, đối với phần cất có các đặc tính chưng cất về nhiệt độ chưng cất 10% thể tích (T10) được điều chỉnh đến 140°C hoặc cao hơn và nhiệt độ chưng cất 90% thể tích (T90) được điều chỉnh đến 390°C hoặc thấp hơn trong việc xử lý trước (xử lý sơ bộ), thì không cần phải luôn luôn tiến hành chưng cất trong trong tháp chưng cất trước 30. Do đó, như được mô tả ở dưới, một cách riêng rẽ từ dầu nặng được crackinh bằng nhiệt được minh họa trên Fig.2, cũng có thể cấp trực tiếp dầu nguyên liệu đến thiết bị phản ứng hydro hóa 31 hoặc thiết bị phản ứng crackinh và reforming 33 mà là thiết bị có cấu trúc cho quy trình crackinh và reforming 21 được bố trí phía sau tháp chưng cất trước 30.

Một phần hoặc tất cả dầu nguyên liệu thu được như được mô tả ở trên được hydro hóa một phần bằng cách sử dụng thiết bị phản ứng hydro hóa 31. Tức là, như được mô tả ở các phần trong phần đã đề cập ở trên (xử lý hydro hóa của dầu nguyên liệu), một phần hoặc tất cả dầu nguyên liệu được cấp đến bước phản ứng hydro hóa, để đưa một phần hoặc tất cả dầu nguyên liệu vào xử lý hydro hóa một phần.

Trong phương án này, chỉ có dầu nặng được crackinh bằng nhiệt nhẹ, tức là, chỉ có một phần của dầu nguyên liệu, được hydro hóa một phần. Trên thành phần chính chứa hydrocacbon có 9 nguyên tử cacbon hoặc thành phần có 9 nguyên tử cacbon hoặc nhiều hơn được tách và được thu gom trong bộ phận thu gom xăng được crackinh 19 ngoài phần của các phần cắt được hình thành trong khi tách dầu nặng được crackinh bằng nhiệt thành nhiều phần cắt hoặc dầu còn lại sau khi các hóa chất hoặc các nhiên liệu khác được tạo ra từ các phần cắt được tách, việc xử lý hydro hóa có thể không được tiến hành. Tuy nhiên, ngay cả trên các thành phần đã được mô tả ở trên, việc xử lý hydro hóa một phần có thể được tiến hành bằng cách sử dụng thiết bị phản ứng hydro hóa 31 là điều không cần thiết phải đề cập đến.

Như được thể hiện trên Fig.2, dầu được hydro hóa thu được bằng thiết bị phản ứng hydro hóa 31 có hydro được loại bỏ từ đó bởi tháp khử hydro hóa ở giai đoạn sau 32, và sau đó được cấp đến thiết bị phản ứng crackinh và reforming 33 để tiến hành phản ứng crackinh và reforming. Thiết bị phản ứng crackinh và reforming 33 có thể được cấp trực tiếp vào đó, cùng với dầu được hydro hóa, phần cắt chứa các hydrocacbon có chừng 9 đến 10 nguyên tử cacbon mà không chứa lượng lớn các đa vòng thơm và đòi hỏi nhu cầu hydro hóa thấp.

Lò nung gia nhiệt 26 được bố trí giữa tháp khử hydro hóa 32 và thiết bị phản ứng crackinh và reforming 33, và dầu được hydro hóa làm dầu nguyên liệu và phần cắt C9 được gia nhiệt đến nhiệt độ định trước là việc xử lý sơ bộ. Cụ thể là, khi được tiếp xúc với chất xúc tác trong thiết bị phản ứng crackinh và reforming 33, dầu nguyên liệu và tương tự tốt hơn là ở trong giai đoạn thể khí. Do đó, bằng cách xử lý gia nhiệt bằng lò nung gia nhiệt 26, dầu nguyên liệu có thể được hoàn thể lại trạng thái dạng khí hoặc ở trạng thái gần như là giai đoạn thể khí. Hydro được loại

bỏ tại tháp khử hydro hóa 32 và được thu gom có thể được đưa trở lại thiết bị phản ứng hydro hóa 31 và được tiến hành xử lý hydro hóa, và được thu hồi trong thiết bị sản xuất etylen.

Thiết bị phản ứng crackinh và reforming 33 có chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng được chứa trong đó và dầu nguyên liệu (chứa dầu được hydro hóa) được cấp được cho tiếp xúc với chất xúc tác này, dầu nguyên liệu và chất xúc tác này phản ứng với nhau, và thu được sản phẩm chứa hydrocacbon thơm đơn vòng có 6 đến 8 nguyên tử cacbon. Như đã được mô tả ở trên, do chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng được nạp vào thiết bị phản ứng crackinh và reforming 33, nên chất xúc tác mà đã được xử lý gia nhiệt trong không khí chứa hơi nước trước được sử dụng.

Ngoài ra, thiết bị phản ứng crackinh và reforming 33 có dạng tầng cố định, tức là, được cấu tạo bởi lò phản ứng tầng cố định. Lò phản ứng tầng cố định này có chi phí thiết bị cực rẻ so với lò phản ứng tầng sôi hoặc lò phản ứng tầng di động. Tức là, tầng cố định có chi phí xây dựng và các chi phí vận hành là rẻ so với tầng cố định hoặc tầng di động. Do đó, trong phương án này, như được thể hiện trên Fig.2, 2 thiết bị phản ứng crackinh và reforming tầng cố định 33 (các lò phản ứng tầng cố định) được sử dụng. Mặc dù có thể lặp lại phản ứng và sự tái sinh bằng lò phản ứng tầng cố định đơn, tốt hơn là thiết lập 2 lò phản ứng hoặc nhiều hơn cho việc lặp lại phản ứng. Fig.2 thể hiện 2 thiết bị phản ứng crackinh và reforming 33; tuy nhiên, phương án này không chỉ bị giới hạn ở đó, và số lượng tùy ý về 2 thiết bị hoặc nhiều hơn có thể được thiết lập.

Trong thiết bị tầng cố định phản ứng crackinh và reforming 33, do diễn ra phản ứng crackinh và reforming, cụ thể là, cốc bám đọng vào bề mặt chất xúc tác và hoạt tính của chất xúc tác giảm (hoạt tính trở nên thấp). Khi hoạt tính giảm như đã được mô tả ở trên, trong bước phản ứng crackinh và reforming được tiến hành bởi thiết bị phản ứng crackinh và reforming 33, hiệu suất của các hydrocacbon thơm đơn vòng có 6 đến 8 nguyên tử cacbon (phần cất BTX) trong khi chỉ có 1 thiết bị phản ứng crackinh và reforming 33 được vận hành suy giảm.

Cụ thể là, ở phương pháp thông thường trong đó chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng được nạp trực tiếp vào trong thiết bị phản ứng crackinh và reforming 33 mà không cần xử lý gia nhiệt trong không khí chứa hơi nước, mặc dù hiệu suất của phần cất BTX là cao trong giai đoạn bắt đầu của bước phản ứng crackinh và reforming được tiến hành chỉ bằng cách vận hành 1 thiết bị phản ứng crackinh và reforming 33, ở giai đoạn kết thúc của bước khi chất xúc tác bị giảm, hiệu suất có thể bị giảm đi đáng kể (ví dụ, giảm xuống 1/2 xuống 1/4 so với hiệu suất ở giai đoạn bắt đầu). Kết quả là, do hiệu suất của phần cất BTX thay đổi đáng kể từ giai đoạn bắt đầu đến giai đoạn kết thúc của bước, nên các điều kiện vận hành trong giai đoạn sau của bước crackinh và reforming thay đổi đáng kể, đến độ sự vận hành này là cực kỳ khó khăn.

Ngược lại, trong phương án này, như đã được mô tả ở trên, chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng mà được tiến hành xử lý gia nhiệt trong không khí chứa hơi nước trước được nạp vào thiết bị phản ứng crackinh và reforming 33, để tiến hành phản ứng crackinh và reforming. Do đó, mặc dù hiệu suất của phần cất BTX trở nên khá thấp trong giai đoạn bắt đầu của bước phản ứng crackinh và reforming được tiến hành chỉ bằng cách vận hành 1 thiết bị phản ứng crackinh và reforming 33 so với phương pháp thông thường, do sự giảm của chất xúc tác trong bước này có thể được hãm lại, nên hiệu suất không suy giảm đáng kể ở giai đoạn kết thúc của bước này. Kết quả là, hiệu suất của phần cất BTX trong bước này không thay đổi quá lớn từ giai đoạn bắt đầu đến giai đoạn kết thúc, và do đó, tổng hiệu suất của phần cất BTX trong bước này trở nên lớn hơn so với tổng hiệu suất ở phương pháp thông thường. Ngoài ra, do hiệu suất của phần cất BTX không thay đổi nhiều từ giai đoạn bắt đầu cho đến giai đoạn kết thúc, nên các điều kiện vận hành ở giai đoạn sau của bước phản ứng crackinh và reforming trở nên ổn định, và sự vận hành này trở nên dễ dàng hơn.

Tuy nhiên, ngay cả trong phương án sử dụng chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng mà đã được tiến hành xử lý gia nhiệt trong không khí chứa hơi nước trước, thì sự suy giảm (sự giảm) trong hoạt tính do sự bám đọng của cốc vẫn xảy ra. Do đó, như đã được mô tả ở trên, sau khi vận hành

thiết bị tăng cố định phản ứng crackinh và reforming 33 trong khoảng thời gian định trước được thiết đặt trước, xử lý việc tái sinh chất xúc tác mà hoạt tính của nó bị suy giảm do sự bám đọng của cốc được tiến hành.

Cụ thể là, 2 hoặc nhiều thiết bị phản ứng crackinh và reforming 33 được sử dụng, và phản ứng crackinh và reforming và công đoạn tái sinh chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng được lặp lại trong khi các lò phản ứng được chuyển đổi theo chu kỳ. Thời gian vận hành cho việc vận hành liên tục 1 thiết bị phản ứng crackinh và reforming 33 tùy thuộc vào kích thước và các điều kiện hoạt động (các điều kiện phản ứng) và là từ vài giờ đến khoảng 10 ngày. Bằng cách tăng số lượng thiết bị phản ứng crackinh và reforming 33, thời gian vận hành cho sự vận hành của mỗi lò phản ứng có thể được rút ngắn, sao cho sự giảm về hoạt tính của chất xúc tác có thể được hãm lại và thời gian cần cho việc tái sinh có thể được rút ngắn.

Đối với các điều kiện phản ứng của thiết bị phản ứng crackinh và reforming 33, tức là nhiệt độ phản ứng, áp suất phản ứng và thời gian phản ứng, phản ứng được tiến hành trong các điều kiện như đã được mô tả ở trên.

Ngoài ra, việc tái sinh chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng cũng được tiến hành như đã được mô tả ở trên. Tức là, sau khi tiến hành xử lý phản ứng crackinh và reforming bằng thiết bị phản ứng crackinh và reforming 33 thứ nhất, việc vận hành xử lý phản ứng crackinh và reforming được chuyển sang thiết bị phản ứng crackinh và reforming 33 thứ hai. Đối với thiết bị phản ứng crackinh và reforming 33 thứ nhất mà ngưng việc vận hành xử lý phản ứng crackinh và reforming, thì việc tái sinh chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng được tiến hành.

Tinh chế và thu gom phần cất BTX

Sản phẩm phản ứng crackinh và reforming được lấy từ thiết bị phản ứng crackinh và reforming 33 chứa khí chứa olefin có từ 2 đến 4 nguyên tử cacbon, phần cất BTX, và hydrocacbon thơm là C₉ hoặc nhiều hơn. Do đó, sản phẩm phản ứng crackinh và reforming được tách thành các thành phần tương ứng, được tinh

chế, và được thu gom bằng cách sử dụng cơ cấu tinh chế và thu gom 34 được bố trí sau thiết bị phản ứng crackinh và reforming 33.

Cơ cấu tinh chế và thu gom 34 bao gồm tháp thu phần cất BTX 35 và tháp tách khí 36.

Trong tháp thu phần cất BTX 35, sản phẩm phản ứng crackinh và reforming được chưng cất và được tách thành phần cất nhẹ có 8 nguyên tử cacbon hoặc ít hơn và phần cất nặng có 9 nguyên tử cacbon hoặc nhiều hơn. Trong tháp tách khí 36, phần cất nhẹ có 8 nguyên tử cacbon hoặc ít hơn được tách trong tháp thu phần cất BTX 35 được chưng cất và được tách thành phần cất BTX chứa benzen, toluen, và dimetylbenzen thô và phần cất khí có nhiệt độ sôi thấp hơn nhiệt độ sôi của phần cất BTX. Trong tháp thu phần cất BTX 35 và tháp tách khí 36, các phần cất thu được từ các tháp tương ứng được tái xử lý và do đó không cần thiết phải tăng độ chính xác chưng cất và có thể tiến hành hoạt động chưng cất theo cách tương đối ngắn.

Bước thu gom sản phẩm

Như đã được mô tả ở trên, trong tháp tách khí 36, do hoạt động chưng cất được tiến hành theo cách tương ngắn, nên phần cất khí được tách trong tháp tách khí 36 chủ yếu chứa hydro, các phần cất C4 chẳng hạn như etylen, propylen, và butylen, và BTX. Do đó, phần cất khí, tức là, phần cất khí mà là phần của sản phẩm thu được trong bước phản ứng crackinh và reforming, được xử lý lại trong cơ cấu thu gom sản phẩm 2 như được minh họa trên Fig.1. Tức là, phần cất khí được cấp đến bước tách dầu nặng được crackinh bằng nhiệt 3 cùng với sản phẩm crackinh thu được trong lò nung crackinh 1. Ngoài ra, hydro hoặc metan được tách và được thu gom bằng việc xử lý phần cất khí chủ yếu bằng cách sử dụng máy nén khí được crackinh 4, tháp loại metan 6, và tương tự và, ngoài ra, phần cất khí được xử lý bằng cách sử dụng tháp loại etan 9 và tháp tinh cất etylen 10 để thu etylen. Ngoài ra, phần cất khí được xử lý bằng cách sử dụng tháp loại propan 13 và tháp tinh cất propylen 14 để thu propylen và được xử lý bằng cách sử dụng tháp khử penate 17, tháp loại butan 18, và tương tự để thu xăng được crackinh (phần cất

BTX) như butylen hoặc butadien chẳng hạn.

Benzen, toluen, và dimetylbenzen được tách bằng cách sử dụng tháp tách khí 36 được minh họa trên Fig.2 được cấp đến cơ cấu tinh chế BTX 20 được minh họa trên Fig.1, và benzen, toluen, và dimetylbenzen được tinh chế và được tinh cất một cách tương ứng để được tách và được thu làm các sản phẩm. Ngoài ra, trong phương án này, BTX được thu cùng nhau, nhưng có thể được thu một cách tương ứng và riêng rẽ bằng cách sử dụng kết cấu của thiết bị và tương tự ở phần sau. Ví dụ, dimetylbenzen có thể được cấp trực tiếp đến thiết bị để tạo ra paradimetylbenzen hoặc tương tự để thay thế cho thiết bị tinh chế BTX.

Bước tuần hoàn

Phần cất nặng (phần cất đáy) có 9 nguyên tử cacbon hoặc nhiều hơn được tách trong tháp thu phần cất BTX 35 được đưa trở lại thiết bị phản ứng hydro hóa 31 thông qua đường tuần hoàn 37 (bước tuần hoàn) mà là phương tiện tuần hoàn và được cấp lại đến bước phản ứng hydro hóa cùng với dầu nặng được crackinh bằng nhiệt nhẹ được lấy từ tháp chưng cất trước 30. Tức là, phần cất nặng (phần cất đáy) được đưa trở lại thiết bị phản ứng crackinh và reforming 33 thông qua thiết bị phản ứng hydro hóa 31 và được cấp đến bước phản ứng crackinh và reforming. Trong bước tuần hoàn (đường tuần hoàn 37), ví dụ, thành phần nặng có nhiệt độ chưng cất 90% thể tích (T90), cao hơn 390°C tốt hơn là được giảm bớt nhiệt độ trước khi được cấp đến thiết bị phản ứng hydro hóa 31 (bước phản ứng hydro hóa) và được lưu trữ với dầu nặng nặng được crackinh bằng nhiệt là đặc tính chưng cất. Ngay cả đối với trường hợp trong đó phần cất có nhiệt độ chưng cất 90% thể tích (T90) cao hơn 390°C là hiếm khi được lưu trữ, tốt hơn là xả lượng phần cất nhất định ra ngoài hệ thống khi các phần cất có hoạt tính thấp được gom lại hoặc tương tự.

Đến đây, việc tinh chế, việc thu thập, và việc tuần hoàn đối với bước phản ứng crackinh và reforming của sản phẩm phản ứng crackinh và reforming được lấy từ thiết bị phản ứng crackinh và reforming 33 đã được mô tả, nhưng có thể đưa tất cả các sản phẩm phản ứng crackinh và reforming trở lại cơ cấu thu gom sản phẩm

2 trong thiết bị này để tạo ra etylen và thu gom và xử lý sản phẩm phản ứng crackinh và reforming và, trong trường hợp này, không yêu cầu lắp đặt cơ cấu tinh chế và thu gom 34. Ngoài ra, có thể tuần hoàn phần cất nặng (phần cất đáy) có 9 nguyên tử cacbon hoặc nhiều hơn thu được từ đáy của tháp thu phần cất BTX 35 đến thiết bị phản ứng hydro hóa 31, đưa phần cất có 8 nguyên tử cacbon hơn hoặc ít được thu từ đỉnh của tháp này trở lại cơ cấu thu gom sản phẩm 2 trong thiết bị sản xuất etylen và xử lý các phần cất cùng lúc.

Trong phương pháp tạo ra hydrocacbon thơm đơn vòng có 6 đến 8 nguyên tử cacbon theo phương án này, chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng chứa nhôm silicat tinh thể mà đã được xử lý gia nhiệt trong không khí chứa hơi nước trước được sử dụng làm chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng được sử dụng trong bước phản ứng crackinh và reforming, và chất xúc tác này được nạp vào lò phản ứng tầng cố định, và dầu nguyên liệu được cho tiếp xúc với chất xúc tác này để tạo phản ứng, nhằm thu được sản phẩm chứa hydrocacbon thơm đơn vòng có 6 đến 8 nguyên tử cacbon. Kết quả là, trong bước phản ứng crackinh và reforming, sự giảm của chất xúc tác do sự hình thành và bám đọng của cốc có thể được giảm lại, sao cho sự suy giảm trong hiệu suất của phần cất BTX giữa giai đoạn bắt đầu và giai đoạn kết thúc có thể được giảm lại.

Do đó, trong bước phản ứng crackinh và reforming, hiệu suất có thể được đồng nhất giữa giai đoạn bắt đầu và giai đoạn kết thúc, và sự vận hành của nhà máy lọc dầu ở giai đoạn sau có thể được làm ổn định, để vận hành một cách dễ dàng. Ngoài ra, bằng cách đồng nhất hiệu suất giữa giai đoạn bắt đầu và giai đoạn kết thúc trong bước phản ứng crackinh và reforming, tổng hiệu suất của phần cất BTX trong bước phản ứng crackinh và reforming có thể được cải thiện khi so sánh với phương pháp thông thường.

Ngoài ra, do chi phí cho lò phản ứng tầng cố định của thiết bị là cực thấp so với chi phí cho việc sử dụng lò phản ứng tầng sôi, nên có thể giảm chi phí về kết cấu của thiết bị được sử dụng cho quy trình crackinh và reforming 21 ở mức đủ thấp.

Ngoài ra, do hai lò phản ứng tầng cố định hoặc nhiều hơn được sử dụng làm thiết bị phản ứng crackinh và reforming 33 và phản ứng crackinh và reforming và việc tái sinh của chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng được lặp lại bằng cách chuyển đổi các lò phản ứng theo chu kỳ, có thể tạo ra phần cất BTX có hiệu quả sản xuất cao.

Ngoài ra, do đưa dầu nguyên liệu chứa sản phẩm được hydro hóa một phần của dầu nặng được crackinh bằng nhiệt thu được từ thiết bị sản xuất etylen vào tiến hành phản ứng crackinh và reforming bằng thiết bị phản ứng crackinh và reforming 33, nên phần cất BTX có thể được tạo ra một cách hiệu quả.

Sáng chế không chỉ giới hạn ở phương án này và nhiều sự biến đổi được cho phép trong phạm vi theo sáng chế.

Ví dụ, trong phương án này, dầu nặng được crackinh bằng nhiệt thu được từ thiết bị sản xuất etylen hoặc chất được hydro hóa một phần của dầu nặng được crackinh bằng nhiệt được sử dụng làm dầu nguyên liệu; tuy nhiên, các dầu bất kỳ ngoài dầu nặng được crackinh bằng nhiệt hoặc chất được hydro hóa một phần của dầu nặng được crackinh bằng nhiệt này ra có thể được sử dụng làm dầu nguyên liệu theo sáng chế miễn là nhiệt độ chưng cất 10% thể tích là 140°C hoặc cao hơn và nhiệt độ chưng cất 90% thể tích là 390°C hoặc thấp hơn. Cụ thể là, dầu nhẹ được crackinh (LCO) mà thỏa mãn các đặc tính chưng cất và được tạo ra trong thiết bị FCC hoặc chất được hydrat hóa một phần của dầu nhẹ được crackinh này có thể được sử dụng làm dầu nguyên liệu theo sáng chế.

Ngay cả trong trường hợp, do sử dụng chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng chứa nhôm silicat tinh thể mà đã được xử lý gia nhiệt trong không khí chứa hơi nước trước, trong bước phản ứng crackinh và reforming, nên sự giảm của chất xúc tác do sự hình thành và sự bám đọng của cốc có thể được hãm lại, sao cho sự suy giảm trong hiệu suất của phần cất BTX giữa giai đoạn bắt đầu và trạng thái kết thúc có thể được có thể được hãm lại.

Ngoài ra, ngay cả hỗn hợp của nhiều dầu nguyên liệu có thể được sử dụng làm dầu nguyên liệu trong bản mô tả này miễn là thỏa mãn các đặc tính chưng cất

về nhiệt độ chưng cất 10% thể tích là 140°C hoặc cao hơn và nhiệt độ chưng cất 90% thể tích là 390°C hoặc thấp hơn.

Ngoài ra, trong phương án này, phản ứng crackinh và reforming được tạo ra bằng cách sử dụng thiết bị phản ứng crackinh và reforming 33 và phần sản phẩm thu được được thu gom bằng cách sử dụng cơ cấu thu gom sản phẩm 2 trong thiết bị sản xuất etylen, nhưng toàn bộ sản phẩm thu được từ phản ứng crackinh và reforming có thể được thu gom bằng cách sử dụng cơ cấu thu gom sản phẩm 2 trong thiết bị sản xuất etylen.

Ngoài ra, trong phương án này, phần sản phẩm thu được thông qua phản ứng crackinh và reforming trong thiết bị phản ứng crackinh và reforming 33 được thu gom trong cơ cấu thu gom sản phẩm 2 trong thiết bị sản xuất etylen, nhưng có thể tiến hành xử lý việc thu gom trên các thành phần tương ứng bằng cách sử dụng các cơ cấu thu gom trong các nhà máy lọc dầu khác với thiết bị sản xuất etylen thay vì tiến hành xử lý việc thu gom trên các sản phẩm thu được thông qua phản ứng crackinh và reforming bằng cách sử dụng cơ cấu thu gom sản phẩm 2 trong thiết bị sản xuất etylen. Các ví dụ về các thiết bị khác bao gồm thiết bị FCC.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả cụ thể hơn dựa vào các ví dụ và ví dụ so sánh nhưng sáng chế không chỉ giới hạn ở các ví dụ này.

Phương pháp sản xuất dầu được hydro hóa của dầu nguyên liệu

Điều chế chất xúc tác để xử lý hydro hóa

Ống thủy bình số 3 được bổ sung vào 1kg dung dịch dạng nước của natri aluminat có nồng độ là 5% khối lượng và các thành phần này được đặt vào bình chứa được duy trì ở nhiệt độ 70°C. Dung dịch thu được bằng cách bổ sung dung dịch dạng nước của titan sulfat (IV) (24% khối lượng xét theo hàm lượng TiO_2) vào 1kg dung dịch dạng nước của nhôm sulfat có nồng độ là 2,5% khối lượng được điều chế trong bình chứa khác được duy trì nhiệt độ ở 70°C và dung dịch này được bổ sung từng giọt vào dung dịch dạng nước chứa natri aluminat trong khoảng 15

phút. Các lượng ống thủy bình và dung dịch dạng nước của titan sulfat được điều chỉnh để thu được các hàm lượng định trước của silic oxit và titan.

Thời điểm khi pH của dung dịch được trộn này nằm trong khoảng từ 6,9 đến 7,5 được thiết đặt làm điểm kết thúc, và sản phẩm dạng huyền phù đặc thu được được lọc qua màng lọc, nhờ đó thu được huyền phù đặc đóng bánh. Huyền phù đặc đóng bánh này được chuyển sang bình chứa được trang bị bình ngưng hồi lưu, 300ml nước cất và 3g dung dịch dạng nước 27% amoniac được bổ sung, và được gia nhiệt và được khuấy ở 70°C trong khoảng 24 giờ. Huyền phù đặc được khuấy này được đặt vào trong thiết bị nhào trộn, được gia nhiệt ở 80°C hoặc cao hơn, và đã được nhào trộn trong khi loại bỏ hơi nước, nhờ đó thu được chất dạng đất sét đã qua nhào trộn.

Chất đã qua nhào trộn thu được này được đổ khuôn thành dạng có hình trụ có đường kính là 1,5mm bằng cách sử dụng máy đúc ép, được làm khô ở 110°C trong khoảng 1 giờ, và sau đó được thiêu kết ở 550°C, nhờ đó thu được chất mang được định hình. 300g chất mang được định hình thu được này được lấy ra và được nhúng vào dung dịch nhúng, mà được điều chế bằng cách bổ sung molipđen trioxit, coban (II) nitrat hexahydrat, và axit phosphoric (có nồng độ là 85%) vào 150ml nước cất và bổ sung axit malic cho đến khi các thành phần này được hòa tan, thông qua việc phun.

Các lượng molipđen trioxit, coban (II) nitrat hexahydrat, và axit phosphoric được sử dụng được thay đổi để thu được lượng mang định trước. Mẫu thí nghiệm được nhúng trong dung dịch nhúng được làm khô ở 110°C trong khoảng 1 giờ và sau đó được thiêu kết ở 550°C, nhờ đó thu được chất xúc tác A. Trong chất xúc tác A này, hàm lượng SiO_2 là 1,9% khối lượng và hàm lượng TiO_2 là 2,0% khối lượng xét theo chất mang, và lượng MoO_3 được mang là 22,9% khối lượng, lượng CoO được mang là 2,5% khối lượng, và lượng P_2O_5 được mang là 4,0% khối lượng xét theo chất xúc tác.

Điều chế dầu nguyên liệu

Chỉ các thành phần nhẹ đã được tách khỏi dầu nặng được crackinh bằng

nhật thu được từ thiết bị sản xuất etylen được mô tả trên Fig.1 thông qua hoạt động chưng cất, nhờ đó điều chế được dầu nặng được crackinh bằng nhiệt A. Ngoài ra, dầu nặng được crackinh bằng nhiệt và các thành phần có 9 nguyên tử cacbon hoặc nhiều hơn (các hydrocacbon thơm) được tách và được thu gom ở bộ phận thu gom xăng được crackinh được trộn với nhau, nhờ đó điều chế được dầu nặng được crackinh bằng nhiệt B. Ngoài ra, dầu nhẹ được crackinh C thu được từ thiết bị FCC được điều chế. Các đặc tính của mỗi dầu nguyên liệu được mô tả ở bảng 1.

[Bảng 1]

Tên		Dầu nặng được crackinh bằng nhiệt A	Dầu nặng được crackinh bằng nhiệt B	Dầu nhẹ được crackinh C
Tỷ trọng ở 15°C (g/ml)		0,9903	0,912	0,9328
Độ nhớt động học ở 30°C (mm ² /giây)		---	---	3,007
Độ nhớt động học ở 40°C (mm ² /giây)		1,6010	0,9457	---
Hàm lượng lưu huỳnh (% khối lượng)		0,025	0,001	0,160
Các đặc tính chưng cất (°C)	IBP	194	163	182
	T10	211	171	213
	T90	256	221	343
	EP	291	252	373
Hàm lượng bão hòa (% khối lượng)		1	4	21
Hàm lượng thơm (% khối lượng)		98	95	76
Hàm lượng thơm 2 hoặc nhiều vòng (% khối lượng)		77	23	46

Phản ứng hydro hóa của dầu nguyên liệu

Chất xúc tác A được nạp vào trong thiết bị phản ứng kiểu lưu thông liên tục tầng cố định và, đầu tiên, sự lưu huỳnh hóa sơ bộ của chất xúc tác được tiến hành. Tức là, đối với phần cát (dầu nguyên liệu được lưu huỳnh hóa sơ bộ) tương ứng với dầu nhẹ dựa trên việc chưng cất trực tiếp có tỷ trọng ở 15°C là 0,8516g/ml, nhiệt độ sôi ban đầu là 231°C và nhiệt độ sôi kết thúc là 376°C trong thử nghiệm chưng cất, hàm lượng về thành phần lưu huỳnh là 1,18% khối lượng xét theo nguyên tử lưu huỳnh dựa trên khối lượng của dầu nguyên liệu được lưu huỳnh hóa sơ bộ, và màu sắc của L1,5, 1% khối lượng DMDS xét theo khối lượng của phần cát được bổ sung, và hỗn hợp này được cấp liên tục vào chất xúc tác A trong khoảng 48 giờ.

Sau đó, mỗi trong số dầu nặng được crackinh bằng nhiệt A, dầu nặng được crackinh bằng nhiệt B và dầu nhẹ được crackinh C đã được mô tả ở bảng 1 được sử dụng làm các dầu nguyên liệu và việc xử lý hydro hóa được tiến hành với nhiệt độ phản ứng là 300°C, LHSV=1,0/giờ, tỷ lệ dầu hydro là 500NL/L, và áp suất là 3MPa. Các đặc tính của dầu nặng được crackinh bằng nhiệt được hydro hóa A-1, dầu nặng được crackinh bằng nhiệt được hydro hóa B-1 và hóa dầu nhẹ được crackinh được hydro C-1 thu được được mô tả ở bảng 2.

[Bảng 2]

Tên	Dầu nặng được crackinh bằng nhiệt được hydro hóa A	Dầu nặng được crackinh bằng nhiệt được hydro hóa B	Dầu nhẹ được crackinh được hydro hóa C
Tỷ trọng ở 15°C (g/ml)	0,9498	0,902	0,9051
Độ nhớt động học ở 30°C (mm ² /giây)	---	---	2,938
Độ nhớt động học ở 40°C (mm ² /giây)	1,616	0,9478	---
Hàm lượng lưu huỳnh	0,0003	0,0002	0,0003

(% khối lượng)				
Các đặc tính chung cất (°C)	IBP	192	160	189
	T10	201	169	212
	T90	252	219	330
	EP	314	251	368
Hàm lượng bão hòa (% khối lượng)		8	7	34
Hàm lượng thơm (% khối lượng)		92	93	66
Hàm lượng thơm 2 vòng hoặc nhiều hơn (% khối lượng)		5	4	10

Các đặc tính chung cất ở các bảng 1 và 2 được đo một cách tương ứng theo “Testing Method For Distillation Of Petroleum Products” đã được mô tả trong tài liệu JIS K 2254. Ngoài ra, tỷ trọng ở 15°C trong bảng 1 được đo theo “Testing Method For Distillation Of Petroleum Products” đã được mô tả trong tài liệu JIS K 2254, độ nhớt động học ở 30°C và 40°C được đo theo “Crude Petroleum And Petroleum Products-Determination Of Kinematic Viscosity And Calculation Method For Viscosity Index Of Crude Oil And Petroleum Products” đã được mô tả trong tài liệu JIS K 2283, và hàm lượng lưu huỳnh được đo theo “Crude Petroleum And Petroleum Products-Determination Of Sulfur Content” đã được mô tả trong tài liệu JIS K 2541, một cách tương ứng.

Ngoài ra, các hợp phần tương ứng ở các bảng 1 và 2 được tính bằng cách tiến hành phân tích khối lượng (thiết bị: JMS-700 do JEOL Ltd. sản xuất) thông qua phương pháp ion hóa EI trên hàm lượng hydrocacbon no và hàm lượng hydrocacbon thơm thu được thông qua việc cất phân đoạn cromat gel silic oxit và tiến hành phân tích kiểu về các hydrocacbon theo ASTM D2425 “Standard Test Method for Hydrocarbon Types in Middle Distillates by Mass Spectrometry”.

Phương pháp sản xuất hydrocacbon thơm

Ví dụ điều chế về chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng

Điều chế chất xúc tác bao gồm zeolit MFI kiểu proton chứa phosphoro

Dung dịch (A) chứa 1706,1g natri silicat (J silicat soda số 3, SiO_2 : 28% khối lượng đến 30% khối lượng, Na: 9% khối lượng đến 10% khối lượng, cân bằng nước, do Nippon Chemical Industrial Co., Ltd. sản xuất) và 2227,5g nước và dung dịch (B) chiếm 64,2g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14$ đến $18\text{H}_2\text{O}$ (hóa chất loại đặc biệt, do Wako Pure Chemical Industries, Ltd. sản xuất), 369,2g tetrapropylamoni bromua, 152,1g H_2SO_4 (97% khối lượng), 326,6g NaCl, và 2975,7g nước được điều chế một cách tương ứng.

Tiếp theo, trong khi dung dịch (A) được khuấy ở nhiệt độ phòng, thì dung dịch (B) được bổ sung một cách từ từ vào dung dịch (A). Hỗn hợp thu được này được khuấy mạnh trong khoảng 15 phút bằng cách sử dụng máy trộn, gel được nghiền và do đó được đặt vào trong trạng thái dạng sữa mịn đồng nhất.

Tiếp theo, hỗn hợp này được đặt vào trong nồi hấp bằng thép không gỉ và hoạt động kết tinh được tiến hành trong tự áp ở các điều kiện trong đó nhiệt độ được thiết đặt là 165°C , thời gian được thiết đặt là 72 giờ, và tốc độ khuấy được thiết đặt là 100 vòng/phút. Sau khi kết thúc hoạt động kết tinh, sản phẩm được lọc để thu gom sản phẩm ở dạng rắn và việc rửa và việc lọc được lặp lại 5 lần bằng cách sử dụng chùng 5 lít nước khử ion. Chất rắn thu được bằng cách lọc được làm khô ở 120°C và, ngoài ra, còn được thiêu kết ở 550°C trong khoảng 3 giờ dưới sự tuần hoàn của không khí.

Kết quả của phân tích nhiễu xạ tia X (tên thiết bị: Rigaku RINT-2500V) là chất được thiêu kết thu được được xác nhận có cấu trúc MFI. Ngoài ra, tỷ lệ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (tỷ lệ mol) thu được thông qua phân tích huỳnh quang tia X (tên thiết bị: Rigaku ZSX101e) là 65. Ngoài ra, hàm lượng nguyên tố nhôm chứa trong khung mạng tinh thể được tính từ kết quả này là 1,3% khối lượng.

Tiếp theo, dung dịch dạng nước chứa 30% khối lượng amoni nitrat được bổ sung với tỷ lệ là 5 mL/gam của chất thiêu kết thu được, hỗn hợp này được gia nhiệt và được khuấy ở 100°C trong khoảng 2 giờ, sau đó, được lọc và được rửa bằng nước. Công đoạn này được lặp lại 4 lần và sau đó hỗn hợp này được làm khô

ở 120°C trong khoảng 3 giờ, nhờ đó thu được zeolit MFI kiểu amoni. Sau đó, tiến hành nung ở 780°C trong khoảng 3 giờ, nhờ đó thu được zeolit MFI kiểu proton.

Tiếp theo, 30g dung dịch dạng nước của điamoni hydro photphat được ngâm trong 30g zeolit MFI kiểu proton đã thu được sao cho 2,0% khối lượng của phosphor (giá trị khi tổng khối lượng zeolit MFI kiểu proton được thiết đặt là 100% khối lượng) được mang và được làm khô ở 120°C. Sau đó, zeolit này được thiêu kết ở 780°C trong khoảng 3 giờ dưới sự tuần hoàn của không khí, nhờ đó thu được zeolit MFI kiểu proton chứa phosphor. Áp suất là 39,2MPa (400 kgf) được sử dụng cho zeolit này để tiến hành nén thành dạng viên và chất xúc tác này được nghiền thô để có kích thước nằm trong khoảng từ 20 đến 28 mắt lưới, nhờ đó thu được thân dạng hạt của chất xúc tác B.

Điều chế chất xúc tác bao gồm zeolit MFI kiểu proton chứa canxi

Theo cách tương tự như cách điều chế "kiểu proton chứa phospho", dung dịch dạng nước của canxi nitrat được ngâm trong 30g zeolit MFI kiểu proton thu được sao cho 2,2% khối lượng canxi (giá trị khi tổng khối lượng zeolit MFI kiểu proton được thiết đặt là 100% khối lượng) được mang và được làm khô ở 80°C, sau đó được khuấy. Theo cách này, ion canxi và proton được lấy từ nhôm được trao đổi ion. Tiếp theo, hỗn hợp thu được này được làm khô ở 120°C. Sau đó, zeolit được thiêu kết ở 780°C trong khoảng 3 giờ dưới sự tuần hoàn của không khí, nhờ đó thu được zeolit MFI kiểu proton chứa canxi. Áp suất là 39,2 MPa (400 kgf) được sử dụng cho zeolit để tiến hành nén thành dạng viên và chất xúc này được nghiền thô để có các kích thước nằm trong khoảng từ 20 đến 28 mắt lưới, nhờ đó thu được thân dạng hạt của chất xúc tác C.

Điều chế chất xúc tác bao gồm zeolit MFI kiểu proton chứa lantan

Theo cách tương tự như cách điều chế "kiểu proton chứa phospho", dung dịch dạng nước của lantan (III) nitrat được ngâm trong 30g của zeolit MFI kiểu proton đã thu được sao cho 5,0% khối lượng lantan (giá trị khi tổng khối lượng của zeolit MFI kiểu proton được thiết đặt là 100% khối lượng) được mang và được làm khô ở 80°C, sau đó được khuấy. Trong cách này, lantan ion và proton được lấy từ

nhôm được trao đổi ion. Tiếp theo, hỗn hợp thu được này được làm khô ở 120°C. Sau đó, zeolit được thiêu kết ở 780°C trong khoảng 3 giờ dưới sự tuần hoàn của không khí, nhờ đó thu được zeolit MFI kiểu proton chứa lantan. Áp suất là 39,2MPa (400 kgf) được sử dụng cho zeolit để tiến hành nén thành dạng viên và chất xúc tác này được nghiền thô để có các kích thước nằm trong khoảng từ 20 đến 28 mắt lưới, nhờ đó thu được thân dạng hạt của chất xúc tác D.

Điều chế zeolit BEA kiểu proton chứa phosphor

Dung dịch thứ nhất được điều chế bằng cách hoàn tan 59,1g axit silic (SiO_2 : 89% khối lượng) trong 202g dung dịch dạng nước của tetraethylamoni hydroxit (40% khối lượng). Dung dịch thứ nhất này được bổ sung vào dung dịch thứ hai được điều chế bằng cách hoàn tan 0,74g viên Al và 2,69g natri hydroxit trong 17,7g nước. Dung dịch thứ nhất và dung dịch thứ hai được trộn với nhau như đã được mô tả ở trên, nhờ đó thu được hỗn hợp phản ứng có thành phần (xét theo tỷ lệ mol của oxit) là $2,4\text{Na}_2\text{O}-20,0(\text{TEA})_2-\text{Al}_2\text{O}_3-64,0\text{SiO}_2-612\text{H}_2\text{O}$.

Hỗn hợp phản ứng này được đặt vào trong nồi hấp dung tích 0,3L và được gia nhiệt ở 150°C trong khoảng 6 ngày. Ngoài ra, sản phẩm thu được đã được tách khỏi chất lỏng gốc và đã được rửa bằng nước cất.

Kết quả của phân tích nhiễu xạ tia X (tên thiết bị: Rigaku RINT-2500V) về sản phẩm thu được là sản phẩm này đã được xác nhận là zeolit kiểu BEA từ mẫu XRD (X-ray diffraction).

Sau đó, các ion được trao đổi bằng cách sử dụng dung dịch dạng nước của amoni nitrat (30% khối lượng), zeolit kiểu BEA được thiêu kết ở 550°C trong khoảng 3 giờ, nhờ đó thu được zeolit BEA kiểu proton.

Điều chế chất xúc tác bao gồm zeolit BEA kiểu proton chứa phosphor

Tiếp theo, 30g dung dịch dạng nước của diamoni hydro photphat được ngâm trong 30g zeolit BEA kiểu proton sao cho 2,0% khối lượng của phosphor (giá trị khi tổng khối lượng của nhôm silicat tinh thể được thiết đặt là 100% khối lượng) được mang và được làm khô ở 120°C. Sau đó, zeolit này được thiêu kết ở

780°C trong khoảng 3 giờ dưới sự tuần hoàn của không khí, nhờ đó thu được chất xúc tác chứa zeolit BEA kiểu proton và phosphorơ. Sau đó, áp suất là 39,2 MPa (400kgf) được sử dụng cho chất xúc tác thu được này bằng cách trộn 9 phần trọng lượng của zeolit MFI kiểu proton chứa phosphorơ với 1 phần trọng lượng của zeolit BEA kiểu proton mang phosphorơ để tiến hành nén thành dạng viên và chất xúc tác này được nghiền thô để có các kích thước nằm trong khoảng từ 20 đến 28 mắt lưới, nhờ đó thu được thân dạng hạt của chất xúc tác E.

Xử lý gia nhiệt chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocarbon thơm đơn vòng bằng hơi nước

Bằng cách sử dụng các chất xúc tác từ B đến E, các chất xúc tác được xử lý thủy nhiệt từ B-1 đến B-13, C-1, D-1, E-1 và E-2 được mô tả ở bảng 3 được điều chế bằng cách kết hợp hàm lượng hơi nước định trước, nhiệt độ gia nhiệt và thời gian xử lý.

[Bảng 3]

Tên chất xúc tác được xử lý thủy nhiệt	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8
Chất xúc tác	B	B	B	B	B	B	B	B
Hàm lượng hơi nước (%)	100	5	5	100	50	50	100	100
Nhiệt độ xử lý hơi nước (°C)	550	650	650	650	700	700	700	700
Thời gian xử lý hơi nước (giờ)	24	24	4	4	2	4	2	4

(1/2)

Tên chất xúc tác được xử lý thủy nhiệt	B-9	B-10	B-11	B-12	B-13	C-1	D-1	E-1	E-2
Chất xúc tác	B	B	B	B	B	C	D	E	E
Hàm lượng hơi nước (%)	100	100	100	100	100	100	50	50	100
Nhiệt độ xử lý hơi nước (°C)	750	860	700	700	700	750	750	750	700
Thời gian xử lý hơi nước (giờ)	4	4	0,25	0,5	1	4	4	4	0,5

(2/2)

Tạo ra hydrocacbon thơm đơn vòng có 6 đến 8 nguyên tử cacbon

Dầu nặng được crackinh bằng nhiệt được hydro hóa A-1, dầu nặng được crackinh bằng nhiệt được hydro hóa B-1 hoặc dầu nhẹ được crackinh được hydro hóa C-1 được đưa vào trong lò phản ứng bằng cách sử dụng thiết bị phản ứng kiểu tuần hoàn có lò phản ứng được nạp chất xúc tác được xử lý thủy nhiệt (10ml) và dầu nguyên liệu và chất xúc tác này được cho tiếp xúc và được cho phản ứng với nhau ở điều kiện trong đó nhiệt độ phản ứng được thiết đặt là 550°C, áp suất phản ứng được thiết đặt là 0,1MPaG, và thời gian phản ứng giữa nguyên liệu này và chất xúc tác này được thiết đặt là 25giây. Các dầu nguyên liệu được sử dụng và các chất xúc tác được xử lý thủy nhiệt được cùng kết hợp để tạo ra các ví dụ từ 1 đến 15 và các ví dụ so sánh từ 1 đến 8 như được mô tả ở bảng 4.

[Bảng 4]

	Ví dụ 1	Ví dụ 2	Ví dụ 3	Ví dụ 4	Ví dụ 5	Ví dụ 6	Ví dụ 7	Ví dụ 8
Nguyên liệu	Dầu nặng được crackinh bằng nhiệt được hydro hóa B-1	Dầu nặng được crackinh bằng nhiệt được hydro hóa B-1	Dầu nặng được crackinh bằng nhiệt được hydro hóa B-1	Dầu nặng được crackinh bằng nhiệt được hydro hóa B-1	Dầu nặng được crackinh bằng nhiệt được hydro hóa B-1	Dầu nhẹ được crackinh được hydro hóa C-1	Dầu nặng được crackinh bằng nhiệt được hydro hóa B-1	Dầu nặng được crackinh bằng nhiệt được hydro hóa B-1
Chất xúc tác được xử lý thủy nhiệt	B-9	B-8	B-4	B-6	B-5	B-9	E-1	B-7
Hiệu suất BTX (%)	37	38	43	41	45	29	38	41
								21222

(1/3)

	Ví dụ 9	Ví dụ 10	Ví dụ 11	Ví dụ 12	Ví dụ 13	Ví dụ 14	Ví dụ 15
Nguyên liệu	Dầu nặng được crackinh bằng nhiệt được hydro hóa B-1	Dầu nặng được crackinh bằng nhiệt được hydro hóa B-1	Dầu nặng được crackinh bằng nhiệt được hydro hóa A-1	Dầu nhẹ được crackinh được hydro hóa C-1	Dầu nhẹ được crackinh được hydro hóa C-1	Dầu nặng được crackinh bằng nhiệt được hydro hóa B-1	Dầu nặng được crackinh bằng nhiệt được hydro hóa B-1
Chất xúc tác được	C-1	D-1	B-6	B-11	B-12	B-13	E-2

Trong các điều kiện đã được mô tả ở bảng 4, thì phản ứng được tiến hành trong khoảng 24 giờ để tạo ra các hydrocacbon thơm đơn vòng có 6 đến 8 nguyên tử cacbon (benzen, toluen, đimetylbenzen). Tổng lượng các sản phẩm thu được được thu gom và các phân tích thành phần về các sản phẩm này được tiến hành thông qua hệ thống sắc ký khí FID để đánh giá các hoạt tính của chất xúc tác. Các kết quả đánh giá về hiệu suất trung bình của BTX (benzen, toluen, đimetylbenzen) 24 giờ sau khi tiến hành phản ứng đã được thể hiện ở bảng 4.

Từ các kết quả ở bảng 4 có thể thấy rằng, trong các ví dụ từ 1 đến 15 trong đó phản ứng được tiến hành với chất xúc tác mà được tiến hành xử lý gia nhiệt trong không khí chứa hơi nước trước, các hydrocacbon thơm đơn vòng có 6 đến 8 nguyên tử cacbon (benzen, toluen, đimetylbenzen) có thể được tạo ra với hiệu suất tốt so sánh với các ví dụ so sánh 1, 6, 7 và 8 trong đó phản ứng được tiến hành với chất xúc tác mà không được tiến hành xử lý thủy nhiệt, ví dụ so sánh 5 trong đó phản ứng được tiến hành với chất xúc tác, mà được tiến hành xử lý thủy nhiệt quá mức, và các ví dụ so sánh từ 2 đến 4 trong đó phản ứng được tiến hành với chất xúc tác mà không được tiến hành xử lý thủy nhiệt đầy đủ. Bằng cách tiến hành xử lý thủy nhiệt thích hợp, ở giai đoạn bắt đầu của bước (giai đoạn bắt đầu của phản ứng), sự hình thành cốc và suy giảm đáng kể do sự bám đọng (lắng) của cốc có thể được giảm lại, và có thể giảm đáng kể các điểm axit.

Do đó, đã xác nhận được rằng, trong các ví dụ từ 1 đến 15 theo sáng chế, có thể tạo ra BTX một cách hiệu quả bằng cách sử dụng chất xúc tác mà trước đó được tiến hành xử lý thủy nhiệt thích hợp.

Tiếp theo, các phản ứng đã được tạo ra trong các điều kiện đã được mô tả ở trên bây giờ được mô tả ở bảng 5 để tạo ra hydrocacbon thơm đơn vòng có 6 đến 8 nguyên tử cacbon (benzen, toluen và đimetylbenzen) và các phân tích thành phần về các sản phẩm được tiến hành thông qua phổ sắc ký khí FID một cách trực tiếp được ghép với thiết bị phản ứng để đánh giá các hoạt tính của chất xúc tác theo thời gian. Các kết quả đánh giá này được mô tả ở bảng 5.

[Bảng 5]

		Ví dụ 16		Ví dụ so sánh 9	
Nguyên liệu		Dầu nặng được crackinh bằng nhiệt được hydro hóa A-1		Dầu nặng được crackinh bằng nhiệt được hydro hóa A-1	
Chất xúc tác được xử lý thủy nhiệt		B-6		B (Không xử lý thủy nhiệt)	
Thời gian phản ứng (giờ)		0,5	24	0,5	24
Hiệu suất (%)	Phản cất nhẹ, các khí khác	12	11	11	6
	BTX	45	32	50	15
	Phản cất nặng	43	57	39	79
Hiệu suất BTX trung bình trong 24 giờ phản ứng (%)		34 (tương tự như hiệu suất BTX ở ví dụ 11)		17 (tương tự như hiệu suất BTX ở ví dụ so sánh 8)	

Từ các kết quả ở bảng 5, đã xác nhận được rằng, ở ví dụ 16 trong đó phản ứng được tiến hành với chất xúc tác mà được tiến hành xử lý gia nhiệt trong không khí chứa hơi nước trước, lượng giảm trong hiệu suất của phần cất BTX giữa 30 phút sau khi bắt đầu phản ứng (giai đoạn bắt đầu của phản ứng) và sau 24 giờ tính từ lúc bắt đầu phản ứng (giai đoạn kết thúc của phản ứng) là nhỏ, sự thay đổi trong hiệu suất của các phần cất khác là nhỏ, hiệu suất BTX trung bình 24 giờ sau khi tiến hành phản ứng là cao, và do đó, các hydrocacbon thơm có 6 đến 8 nguyên tử cacbon có thể được tạo ra với hiệu suất tốt, so với ví dụ so sánh 9 trong đó phản ứng được tiến hành với chất xúc tác mà không được tiến hành xử lý thủy nhiệt.

Do đó, đã xác nhận được rằng, ở ví dụ 16 theo sáng chế, có thể làm ổn định sự vận hành của nhà máy lọc dầu và tạo ra BTX một cách hiệu quả bằng cách sử dụng chất xúc tác mà trước đó được tiến hành xử lý thủy nhiệt thích hợp.

Khả năng ứng dụng trong công nghiệp

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng. Theo sáng chế, có thể giảm sự thay đổi theo thời gian về hiệu suất của phần cất

BTX trong bước phản ứng crackinh và reforming, nhờ đó làm ổn định sự vận hành của nhà máy lọc dầu. Ngoài ra, có thể cải thiện hiệu suất của phần cất BTX trong bước phản ứng crackinh và reforming.

Danh mục các kí hiệu tham chiếu

- 1 Lò nung crackinh
- 31 Thiết bị phản ứng hydro hóa
- 33 Thiết bị phản ứng crackinh và reforming (lò phản ứng tầng cố định)

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng, bao gồm:

bước phản ứng crackinh và reforming, trong đó chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng chứa nhôm silicat tinh thể mà đã được xử lý gia nhiệt trong không khí chứa hơi nước trước được nạp vào lò phản ứng tầng cố định và dầu nguyên liệu có nhiệt độ chưng cất 10% thể tích là 140°C hoặc cao hơn và nhiệt độ chưng cất 90% thể tích là 390°C hoặc thấp hơn được cho tiếp xúc với chất xúc tác này để tạo phản ứng, nhằm thu được sản phẩm chứa hydrocacbon thơm đơn vòng có 6 đến 8 nguyên tử cacbon, trong đó nhiệt độ gia nhiệt mà tại đó chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng được tiến hành xử lý gia nhiệt trong không khí chứa hơi nước nằm trong khoảng từ 700°C đến 850°C, hàm lượng hơi nước trong không khí nằm trong khoảng từ 10% đến 100%, và thời gian xử lý để xử lý gia nhiệt trong không khí chứa hơi nước là 15 phút hoặc lâu hơn và 5 giờ hoặc ngắn hơn.

2. Phương pháp sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng theo điểm 1, trong đó nhôm silicat tinh thể chứa trong chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng bao gồm zeolit có lỗ kích thước trung bình và/hoặc zeolit có lỗ kích thước lớn làm thành phần chính.

3. Phương pháp sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng theo điểm 1 hoặc 2, trong đó chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng chứa ít nhất một thành phần được chọn từ nhóm bao gồm phospho, kim loại kiềm thổ và nguyên tố đất hiếm.

4. Phương pháp sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng chứa ít nhất một thành phần được chọn từ nhóm bao gồm các oxit chứa silic oxit, nhôm oxit, silic hoặc nhôm làm chất liên kết.

5. Phương pháp sản xuất hydrocacbon thơm đơn vòng theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó, trong bước phản ứng crackinh và reforming, hai

hoặc nhiều lò phản ứng tầng cố định được sử dụng và phản ứng crackinh và reforming và công đoạn tái sinh chất xúc tác dùng để sản xuất hydrocarbon thơm đơn vòng được lặp lại trong khi các lò phản ứng tầng cố định được chuyển đổi theo chu kỳ.

6. Phương pháp sản xuất hydrocarbon thơm đơn vòng theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó dầu nguyên liệu là dầu nặng được crackinh bằng nhiệt thu được từ thiết bị sản xuất etylen hoặc sản phẩm được hydro hóa một phần của dầu nặng được crackinh bằng nhiệt này.

7. Phương pháp sản xuất hydrocarbon thơm đơn vòng theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó dầu nguyên liệu là dầu nhẹ được crackinh hoặc sản phẩm được hydro hóa một phần của dầu nhẹ được crackinh này.

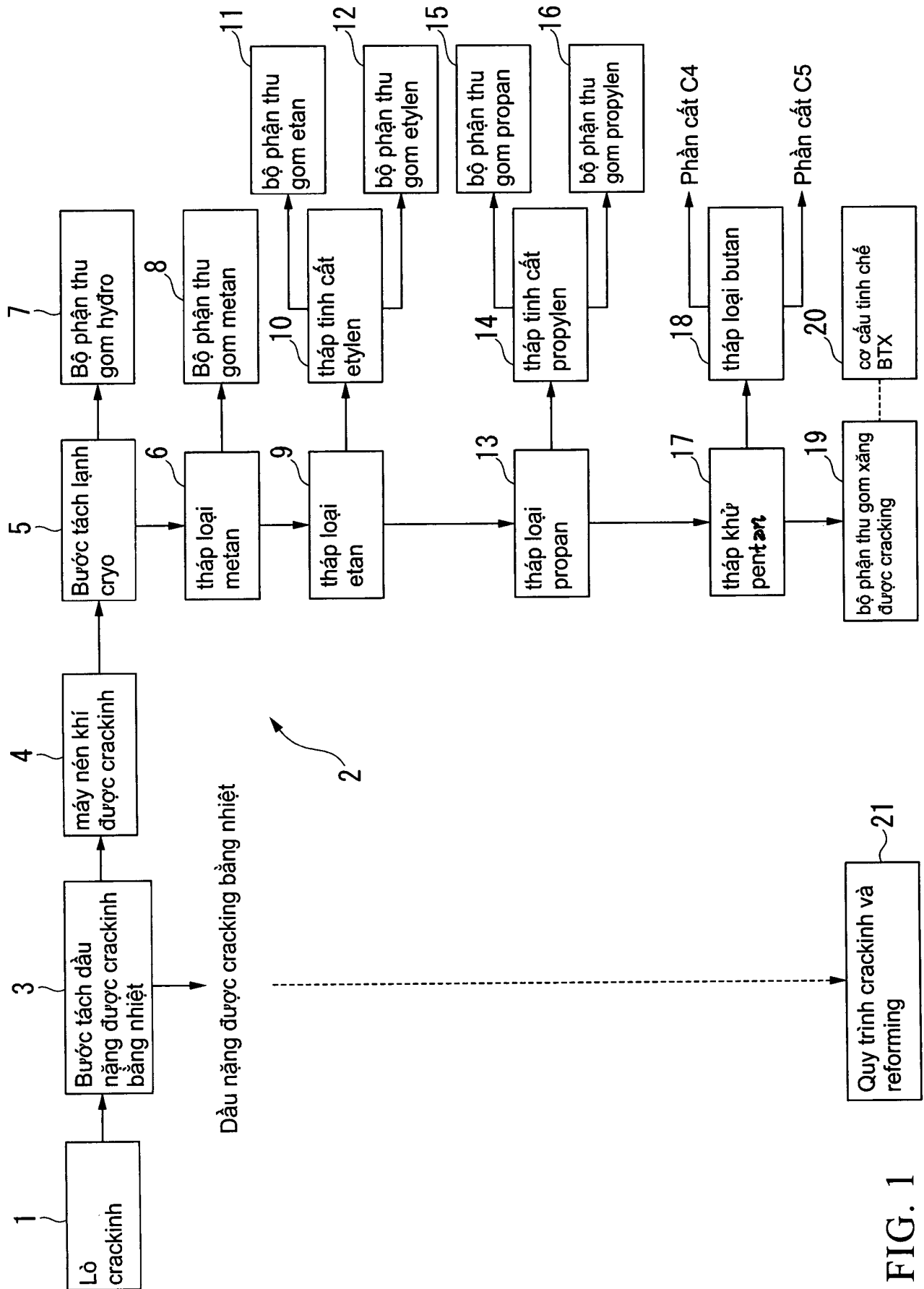


FIG. 1

FIG. 2

