



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


$$(51)^7 \quad \begin{array}{l} \mathbf{C10G\ 3/00}; \mathbf{C11C\ 3/12}; \mathbf{C10G\ 69/04}; \\ \mathbf{C10G\ 11/05}; \mathbf{C10G\ 65/12} \end{array} \quad (13) \quad \mathbf{B}$$

(21) 1-2014-00099 (22) 12/06/2012
(86) PCT/CN2012/000790 12/06/2012 (87) WO2012/171326 20/12/2012
(30) 201110157081.2 13/06/2011 CN; 201110425819.9 16/12/2011 CN
(45) 25/05/2020 386 (43) 26/05/2014 314A
(73) 1. ECO ENVIRONMENTAL ENERGY RESEARCH INSTITUTE LIMITED (CN)
23/F, 363 Java Road, North Point, Hong Kong, China
2. DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY (CN)
No. 2 Linggong Road, Ganjingzi District, Dalian City, Liaoning Province, China
(72) LIANG, Changhai (CN); XU, Bin (CN); SIU, Philip (CN); WANG, Lei (CN);
CHEN, Xiao (CN); SHAO, Zhengfeng (CN); XIAO, Zihui (CN)
(74) Công ty Luật TNHH quốc tế BMVN (BMVN INTERNATIONAL LLC)

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế liên quan đến lĩnh vực công nghệ năng lượng, và cụ thể là đề cập đến phương pháp điều chế nhiên liệu từ các dầu và các chất béo sinh học.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Con người bị bắt buộc phải tìm kiếm nhiên liệu sạch tái sinh được vì nhiên liệu hóa dầu đang thiếu hơn bao giờ và gây ô nhiễm môi trường khi bị đốt cháy. Theo một giải pháp thay thế cho nhiên liệu hóa dầu, việc sản xuất nhiên liệu sạch từ các dầu và các chất béo sinh học tái sinh được (chẳng hạn như, dầu đậu nành, dầu mè, mỡ lợn, dầu từ chất thải thực phẩm) được coi là một hướng công nghệ xanh, tái sinh được và phi cacbon.

Các dầu và các chất béo sinh học, ví dụ các dầu và các chất béo thực vật, là các chất béo thu được bằng cách tách chiết các hạt, củ quả và các bộ phận khác của các cây trồng, có chứa nhiều các triglyxerit có các mạch cacbon dài và các axit béo tự do. Theo công dụng của chúng, các dầu và các chất béo sinh học có thể được chia thành hai loại – một loại được sử dụng làm thực phẩm và một loại được sử dụng trong công nghiệp. Các loại dầu và chất béo sinh học có trạng thái lỏng ở nhiệt độ phòng được gọi là dầu, trong khi các loại dầu và chất béo sinh học có trạng thái rắn hoặc bán rắn ở nhiệt độ phòng được gọi là chất béo. Các thành phần của các dầu và các chất béo sinh học hoàn toàn khác với các thành phần của dầu thô (bao gồm cả dầu bôi trơn thải) chủ yếu ở chỗ, đối với các dầu và các chất béo sinh học thì hàm lượng oxy cao và hàm lượng lưu huỳnh, ni-tơ và các hydrocacbon thơm thấp; trong khi đối với dầu thô, hàm lượng lưu huỳnh, ni-tơ và các hydrocacbon thơm cao và hàm lượng oxy thấp. Vì vậy, do các sự khác biệt về các thành phần của chúng, các phương pháp điều chế nhiên liệu từ nguyên liệu thô là dầu thô không áp dụng được cho việc xử lý các nguyên liệu thô là các dầu và các chất béo sinh học.

Hiện nay, có một số giải pháp kỹ thuật được sử dụng hoặc sẽ được sử dụng trong công nghiệp để điều chế nhiên liệu sinh khối (ví dụ dầu diesel sinh học) từ các dầu và các chất béo sinh học. Nói chung, các giải pháp kỹ thuật này được phân thành hai loại: quy trình chuyển hóa este (transesterification) và quy trình hydro hóa trực tiếp. Nhiều kết quả nghiên cứu và báo cáo kỹ thuật đã mô tả các giải pháp kỹ thuật nêu trên.

Công bố đơn đăng ký sáng chế Trung Quốc số CN 101328418A mô tả phương pháp sản xuất dầu diesel sinh học từ các dầu thực vật. Tuy nhiên, đầu tiên một lượng lớn etanol được dùng để tạo thành este của axit béo nhờ phản ứng với dầu thực vật. Công bố đơn đăng ký sáng chế Trung Quốc số CN1858161A mô tả phương pháp sản xuất dầu diesel sinh học từ dầu cọ, trong đó, phương pháp này yêu cầu nguyên liệu thô là dầu cọ

phải được xử lý đi qua các công đoạn, chẳng hạn như khử keo (degumming), khử axit hóa, và khử nước, v.v. trước công đoạn este hóa bằng các rượu cacbon thấp. Công bố đơn đăng ký sáng chế Trung Quốc số CN101230309A mô tả phương pháp sản xuất dầu diesel sinh học nhờ việc giảm trị số axit cao của dầu cọ, trong đó phương pháp này yêu cầu có hai công đoạn este hóa. Hơn nữa, lượng metanol cần thiết trong phương pháp này gấp từ 6 đến 9 lần (theo tỉ lệ mol) lượng metanol của dầu trong phản ứng chuyển hóa este. Hơn nữa, metanol không tái sinh trong quy trình này, điều này khiến cho phương pháp này không thân thiện với môi trường và không kinh tế.

Các quy trình đã biết nêu trên phức tạp về các công đoạn, khó vận hành và yêu cầu tiêu tốn nhiều năng lượng. Hơn nữa, một lượng lớn các rượu, chẳng hạn như metanol hoặc etanol v.v., tham gia vào quy trình chuyển hóa este, điều này làm tăng cao chi phí sản xuất.

Ngoài ra, Công bố đơn đăng ký sáng chế Trung Quốc số CN101070483A mô tả phương pháp sản xuất dầu diesel sinh học từ dầu hạt cây Saueda Salsa, trong đó phương pháp này cần nhiều nước để rửa sản phẩm sau quá trình chuyển hóa este. Công bố đơn đăng ký sáng chế Trung Quốc số CN1412278A mô tả phương pháp sản xuất dầu diesel sinh học bằng cách sử dụng các dầu và các chất béo axit cao cũng như là dầu cọ cùng với axit mạnh làm chất xúc tác. Tuy nhiên, khi thực hiện phương pháp này tạo ra nhiều nước thải và thiết bị phản ứng sẽ bị ăn mòn nghiêm trọng. Tất cả các quy trình đã biết nêu trên đều tạo ra nhiều nước thải, do đó không chỉ làm tăng chi phí sản xuất, mà còn làm hại đến môi trường và không hiệu quả kinh tế.

Về công nghệ hydro hóa trực tiếp, Công bố đơn sáng chế quốc tế WO2009/039347 mô tả quy trình sản xuất các hợp phần dầu diesel bằng cách xử lý nguyên liệu có khả năng tái sinh sinh học, trong đó quy trình này sử dụng phương pháp hai bước, nghĩa là khử oxy bằng hydro (hydrodeoxygenation) và đồng phân hóa bằng hydro (hydroisomerization). Đơn đăng ký sáng chế Mỹ số US2006/0207166 mô tả quy trình trong đó quá trình khử oxy bằng hydro và đồng phân hóa bằng hydro diễn ra đồng thời. Khiếm khuyết chung của các quy trình này là sự ổn định yếu của chất xúc tác và tiêu thụ nhiều khí hydro, khiếm khuyết này trở nên nghiêm trọng hơn đối với các dầu thực vật và các chất béo động vật có các hàm lượng oxy cao.

Đặc biệt, kỹ thuật hydro hóa trực tiếp bị hạn chế bởi các hàm lượng của các axit béo tự do trong các nguyên liệu thô. Cho đến nay, chỉ có nguyên liệu thô có chứa tối đa 15% các axit béo tự do được bộc lộ trong các tài liệu kỹ thuật đã biết, nguyên liệu thô này được sử dụng để sản xuất nhiên liệu hydrocacbon thông qua quá trình hydro hóa trực tiếp (tài liệu Yanyong Liu et al., Chem. Lett. 2009, 38, 552).

Nhớ chung, trong các quy trình hiện đang được sử dụng để điều chế nhiên liệu diesel từ các dầu và các chất béo sinh học, quá trình chuyển hóa este được sử dụng để

điều chế dầu diesel sinh học bằng việc chuyển hóa este từ các dầu và các chất béo sinh học, trong đó tiêu thụ nhiều rượu cacbon thấp và do đó, làm tăng chi phí sản xuất. Trong quy trình chuyển hóa este này, axit mạnh được sử dụng làm chất xúc tác do đó làm ăn mòn các thiết bị sản xuất, và đồng thời cần có quy trình tách ở bước tiếp theo để xử lý một lượng lớn glyxerol là sản phẩm phụ được tạo ra trong quy trình này. Sau quá trình chuyển hóa este, một lượng lớn nước thải được tạo ra. Trong một số quy trình chuyển hóa este, nhiều công đoạn chuyển hóa este được sử dụng, tạo ra nhiều trở ngại cho việc vận hành. Mặt khác, quá trình hydro hóa trực tiếp tạo ra dầu diesel nhờ việc khử oxy bằng hydro trực tiếp các dầu và các chất béo động vật và thực vật, việc này không chỉ tiêu thụ nhiều hydro mà còn nhanh chóng khử hoạt tính của chất xúc tác. Vì hàm lượng oxy trong các dầu nguyên liệu thô là từ 10% đến 15%, sẽ tạo ra một lượng lớn nhiệt phản ứng. Việc kiểm soát nhiệt độ phản ứng nhằm ngăn ngừa sự khử hoạt tính của chất xúc tác nhanh chóng là một vấn đề khó giải quyết. Hơn nữa, còn cần một lượng lớn khí hydro để bổ sung vào và làm nguội nhằm duy trì áp suất riêng phần hydro vì lượng khí hydro tiêu thụ để xử lý các dầu nguyên liệu thô là tương đối cao.

Còn có một số quy trình khác đã được biết đến trong kỹ thuật này để điều chế nhiên liệu diesel từ các dầu và các chất béo sinh học. Ví dụ, đơn đăng ký sáng chế Mỹ số US2006/0186020 bộc lộ quy trình đồng xử lý các dầu thực vật và dầu thô, trong đó hàm lượng các dầu thực vật nằm trong khoảng từ 1% đến 75% và không sử dụng duy nhất các dầu thực vật. Công bố đơn đăng ký sáng chế Trung Quốc số CN10101314748A bộc lộ phương pháp chuyển hóa có xúc tác các dầu và các chất béo động vật và thực vật để thu được sản phẩm với thành phần của chúng chủ yếu là các C₂-C₄ alken và hiệu suất chung chỉ là 45%. Quy trình này chỉ có thể sản xuất một lượng nhỏ các hợp phân dùng cho xăng và dầu diesel. Hơn nữa, quy trình này không có công đoạn tinh chế bằng hydro (hydrorefining) cho xăng và dầu diesel.

Công bố đơn đăng ký sáng chế Trung Quốc số CN101475870A mô tả quy trình chung cắt crackinh có xúc tác hydrocacbon, trong đó chủ yếu bao gồm các nguồn dầu bôi trơn thải. Trong quy trình này, dầu bôi trơn thải cần được xử lý chủ yếu chứa các alkan, và quá trình crackinh có xúc tác sẽ gãy các liên kết C-C một cách chọn lọc. Phản ứng chính được thể hiện dưới đây:



Phản ứng crackinh này không tạo ra nước (H₂O), vì vậy không cần dùng đến chất xúc tác chịu nước. Dầu bôi trơn thải chủ yếu chứa các alkan, dầu này sẽ trực tiếp tạo ra các alkan và các alken sau quá trình crackinh có xúc tác. Tuy nhiên, như được nêu trên, thành phần của các dầu và các chất béo sinh học hoàn toàn khác so với thành phần của dầu thô (bao gồm cả dầu bôi trơn thải), trong đó các thành phần chính của các dầu và các

chất béo sinh học có hàm lượng oxy cao. Nếu tiến hành crackinh, cần phải xem xét các yếu tố, chẳng hạn như liên kết C-O bị dễ gãy và tạo ra nước, vì có sự khác biệt đáng kể về cơ chế xúc tác và sự ổn định thủy nhiệt của chất xúc tác này. Kết quả là, quy trình được mô tả trong Công bố đơn đăng ký sáng chế Trung Quốc số CN101475870A không thể áp dụng được cho các dầu và các chất béo sinh học.

Tóm lại, theo các giải pháp kỹ thuật đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này, mặc dù có nhiều cách và kết quả nghiên cứu đã được bộc lộ dùng để xử lý và sản xuất dầu diesel sinh học từ các dầu và các chất béo sinh học, dầu diesel sinh học được tạo ra bởi các quy trình này chưa được coi là thành phần phối trộn dầu diesel lý tưởng vì dầu diesel sinh học thu được có tỉ trọng cao, tỉ lệ phối trộn thấp với các thành phần diesel từ dầu mỏ, nhiệt trị thấp, và hiệu quả kinh tế thấp khi được phối trộn với các thành phần dầu diesel có nguồn gốc từ dầu mỏ.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Để giải quyết các vấn đề nêu trên, sáng chế đề xuất quy trình xử lý các dầu và các chất béo sinh học để thu được nhiên liệu sinh khối chất lượng cao rất thích hợp để được sử dụng làm thành phần phối trộn dầu diesel.

Cụ thể là, sáng chế đề xuất phương pháp điều chế nhiên liệu sinh khối, trong đó các dầu và các chất béo sinh học được sử dụng làm các nguyên liệu thô và nhờ đó thu được hỗn hợp nhiên liệu sinh khối tương đương với hỗn hợp nhiên liệu sinh khối thu được từ quá trình tinh chế dầu thô. Quy trình này bao gồm các bước sau: (a) tiến hành phản ứng crackinh-khử oxy có xúc tác đối với các dầu và các chất béo sinh học trong điều kiện gia nhiệt với sự có mặt của chất xúc tác crackinh-khử oxy; (b) trộn sản phẩm của bước (a) với khí hydro; và (c) tiến hành phản ứng khử oxy bằng hydro (hydrodeoxygenation) có xúc tác đối với hỗn hợp thu được ở bước (b) trong điều kiện gia nhiệt với sự có mặt của chất xúc tác khử oxy bằng hydro. Tùy theo các yêu cầu thực tế, sản phẩm của bước (c) có thể tiếp tục được phân đoạn. Nói chung, cũng có thể xem xét việc trộn khí hydro với sản phẩm của phản ứng crackinh-khử oxy có xúc tác trước khi phun khí hydro vào trong thiết bị phản ứng để phản ứng trong bước (c), trong khi đó khí hydro cũng có thể được phun vào trong thiết bị phản ứng này một cách trực tiếp trước khi được trộn với sản phẩm của phản ứng crackinh-khử oxy có xúc tác để phản ứng trong bước (c).

Đối với quy trình theo sáng chế, khác biệt ở chỗ áp dụng quy trình khử oxy kép, nghĩa là sử dụng bước crackinh-khử oxy có xúc tác và bước khử oxy bằng hydro có xúc tác, và vì vậy, có thể tránh được các khiếm khuyết thải ra nhiệt lượng lớn và khử hoạt tính chất xúc tác nhanh gây ra bởi quá trình hydro hóa trực tiếp được sử dụng trong các giải pháp kỹ thuật đã biết, và đồng thời có thể giảm đáng kể lượng khí hydro tiêu thụ. Hơn nữa, mỗi bước trong quy trình theo sáng chế, ví dụ bước crackinh-khử oxy có xúc tác và bước khử oxy bằng hydro có xúc tác, có thể được kết hợp một cách linh hoạt, nghĩa là có

thể vận hành liên tục hoặc tách biệt nhau. Các chất thải và các khí thải được tạo ra từ quy trình này có thể được sử dụng toàn bộ để gia nhiệt, làm cho toàn bộ quy trình sản xuất tiết kiệm năng lượng hơn và thân thiện với môi trường hơn.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Fig. 1 minh họa một ví dụ về quy trình theo sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các ví dụ cụ thể của sáng chế sẽ được minh họa chi tiết hơn bởi việc viện dẫn các hình vẽ kèm theo.

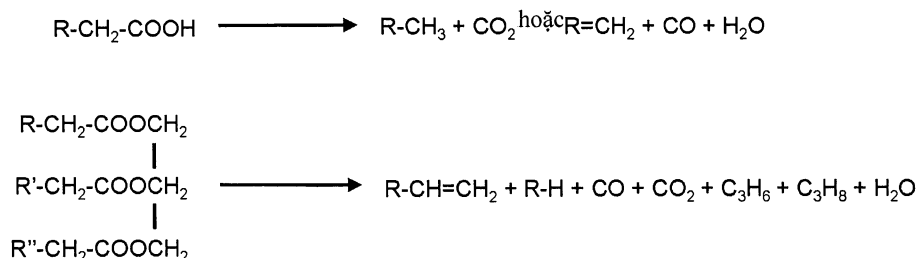
Các dầu và các chất béo sinh học được nêu trong sáng chế là các nguồn động vật, các nguồn thực vật, các nguồn vi sinh vật hoặc hỗn hợp của chúng. Các dầu và các chất béo sinh học dùng trong thực phẩm hoặc dùng trong công nghiệp đều có thể được sử dụng. Nói chung, các dầu và các chất béo sinh học giàu các triglyxerit và các axit béo tự do, và độ dài mạch của các axit béo này thường là C_{12} - C_{24} , và hầu hết là C_{16} và C_{18} . Các ví dụ về các dầu và các chất béo sinh học bao gồm, nhưng không giới hạn trong, dầu hạt cải dầu, dầu đậu nành, dầu cọ, dầu hạt hoa hướng dương, dầu hạt bông, dầu mè, dầu ô-liu, dầu hải ly, dầu vi tảo, mỡ động vật, mỡ lợn, bơ, mỡ gia cầm, dầu cá, dầu thực phẩm thải, và tương tự. Ưu tiên dùng các dầu và các chất béo thực vật làm nguyên liệu thô trong ví dụ thực hiện sáng chế.

Nhiên liệu được điều chế theo sáng chế thường được gọi là nhiên liệu sinh khối, có nghĩa là chất rắn, chất lỏng hoặc chất khí, bao gồm hoặc được tách từ sinh khối. Cái được gọi là sinh khối ở đây là các cơ thể sống hữu cơ hoặc các sản phẩm trao đổi chất của các cơ thể sống hữu cơ. Theo một phương án ưu tiên, thành phần của dầu diesel sinh học được tạo ra bởi quy trình này tương đương với thành phần của dầu diesel dầu mỏ thu được từ việc tinh chế các nguyên liệu thô hóa dầu (chẳng hạn như dầu thô), trong đó cả hai loại dầu diesel này đều có độ tương thích cao. Dầu diesel sinh học và dầu diesel dầu mỏ có thể được trộn thích hợp với nhau và vì vậy dầu diesel được trộn như vậy có các đặc tính và phạm vi ứng dụng như các đặc tính và phạm vi ứng dụng của dầu diesel dầu mỏ.

Sáng chế áp dụng quy trình khử oxy kép, nghĩa là bao gồm bước crackinh-khử oxy có xúc tác và bước khử oxy bằng hydro có xúc tác. Trước tiên, sử dụng quy trình kết hợp crackinh xúc tác với chung cất để xử lý các dầu và các chất béo sinh học, trong đó một phần oxy trong nguyên liệu thô được loại bỏ. Sau đó, phần oxy còn lại được loại bỏ nhờ phản ứng hydro hóa có xúc tác. Vì không cần đến khí hydro trong bước crackinh-khử oxy có xúc tác và hầu hết oxy đã được loại bỏ, nên có thể giảm đáng kể lượng tiêu thụ khí hydro trong bước khử oxy bằng hydro có xúc tác tiếp theo.

Trong bước crackinh-khử oxy có xúc tác, oxy trong các axit béo tự do bị loại bỏ

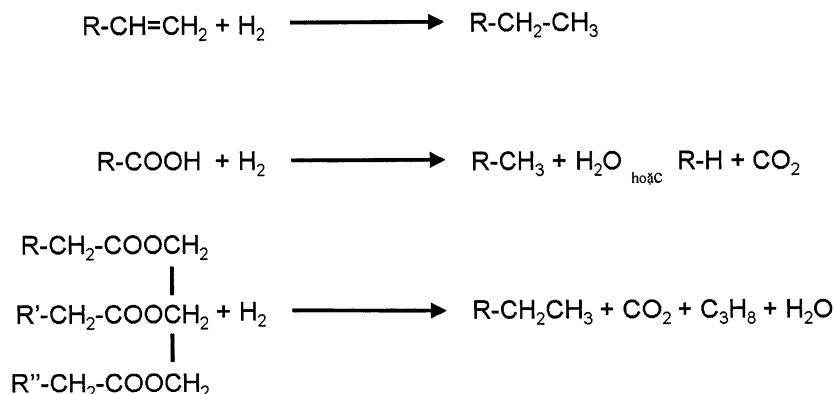
một phần nhờ quá trình khử cacbonyl hoặc nhờ quá trình khử carboxyl với CO, H₂O và các alken được tạo ra, và đồng thời các triglycerit khử cacbonyl thông qua crackinh. Các alkan và các alken mạch dài, CO₂, CO, H₂O, cũng như propylen hoặc propan được tạo ra bởi quá trình khử carboxyl. Các phản ứng hóa học diễn ra như sau:



Trong bước này, cũng đồng thời diễn ra một số phản ứng phụ không liên quan đến quá trình crackinh - khử oxy, ví dụ phản ứng bẻ gãy các liên kết C-C.

Vì nước được tạo ra trong bước này, nên chất xúc tác crackinh-khử oxy phải có khả năng chịu nước cao. Hơn nữa, trong phản ứng crackinh xúc tác các dầu và các chất béo sinh học, thường thì không chỉ liên kết C-C bị bẻ gãy mà liên kết C-O cũng bị bẻ gãy. Vì vậy, chất xúc tác có thể được biến đổi để bẻ gãy các mối liên kết một cách có chọn lọc, nghĩa là chỉ liên kết C-O bị bẻ gãy trong khi liên kết C-C không bị bẻ gãy. Vì nguyên tố oxy thường vẫn còn tồn tại một phần sau khi liên kết C-O bị bẻ gãy có chọn lọc, cần tiến hành thêm một bước khử oxy bổ sung.

Trong điều kiện khử oxy bằng hydro có xúc tác, n-paraffin được tạo ra bởi các phản ứng bão hòa hydro (hydrosaturation), khử carboxyl bằng hydro (hydrodecarboxylation), khử cacbonyl bằng hydro (hydrodecabonylation) và khử oxy bằng hydro đối với các triglycerit. Các phản ứng hóa học diễn ra như sau:



Trong tất cả các công thức hóa học nêu trên, R là alkyl có từ 10 đến 22 nguyên tử cacbon. Một số phản ứng phụ chủ yếu là phản ứng hydro phân đôi với các liên kết C-C để tạo ra các phân tử hydrocacbon nhỏ hơn cũng đồng thời diễn ra.

Các phần chứa oxy còn lại sau quá trình crackinh-khử oxy có xúc tác tiếp tục được loại bỏ nhờ quá trình khử oxy bằng hydro nêu trên, trong khi các alken được tạo ra trong quá trình crackinh xúc tác được bão hòa và vì vậy thu được sản phẩm có độ ổn định cao.

Các ưu điểm của sáng chế nằm ở chỗ phần thu được từ quá trình crackinh-khử oxy có xúc tác tiếp tục được khử oxy bằng hydro. Các điều kiện để các phản ứng này được diễn ra phù hợp với áp suất riêng phần hydro thấp và nhiệt độ phản ứng thấp. Chất xúc tác được sử dụng trong quy trình này có độ ổn định chấp nhận được. Mức tiêu thụ khí hydro là thấp. Có thể sử dụng các thiết bị hiện có trong các nhà máy lọc dầu ở mức độ cao nhất.

Nhiên liệu sinh khối được điều chế theo sáng chế có thể được sử dụng trực tiếp làm nhiên liệu, ví dụ xăng, dầu diesel, dầu hàng không và tương tự, hoặc có thể được sử dụng làm thành phần phối trộn. Nhiên liệu sinh khối này chủ yếu bao gồm các thành phần có các mạch cacbon nằm trong khoảng từ C_8 đến C_{24} với chỉ số xê-tan cao hơn chỉ số xê-tan của dầu diesel dầu mỏ thông thường, và có tỉ trọng thấp hơn. Nhiên liệu sinh khối này hầu như không chứa lưu huỳnh, ni-tơ và các hydrocacbon thơm. Trên cơ sở các đặc tính nêu trên, nhiên liệu sạch được điều chế theo sáng chế là thành phần pha trộn dầu diesel lý tưởng và chất lượng cao, có thể được trộn với dầu có giá trị thấp (có chỉ số xe-tan thấp hơn) được tạo ra bởi quá trình hydro hóa dầu tuần hoàn xúc tác nhẹ, để tạo ra dầu diesel với hàm lượng lưu huỳnh cực thấp đáp ứng các tiêu chuẩn có liên quan.

Sáng chế chủ yếu dựa trên cơ sở khử oxy hai bước, tức là crackinh-khử oxy có xúc tác và khử oxy bằng hydro có xúc tác. Hai bước này có thể được kết hợp với nhau rất linh hoạt, chúng có thể được vận hành liên tục hoặc riêng biệt nhau. Cụ thể là, khu vực phản ứng thứ nhất dùng để crackinh-khử oxy có xúc tác và khu vực phản ứng thứ hai dùng để khử oxy bằng hydro có xúc tác có thể được vận hành liên tục hoặc theo từng mẻ tùy theo các điều kiện vận hành thực tế được áp dụng.

Đối với ứng dụng công nghiệp, ưu tiên bước khử oxy bằng hydro vận hành liên tục, trong đó thu được các ưu điểm của các điều kiện phản ứng ổn định và các sản phẩm ổn định; trong khi ưu tiên bước crackinh-khử oxy có xúc tác trong khu vực phản ứng thứ nhất vận hành theo từng mẻ. Tuy nhiên, nếu đáp ứng các yêu cầu để vận hành liên tục quá trình khử oxy bằng hydro, bước crackinh-khử oxy có xúc tác có thể sử dụng quy trình vận hành tuần hoàn với nhiều thiết bị chung cất hoặc có thể sử dụng quy trình chưng cất có xúc tác liên tục.

Chất xúc tác crackinh-khử oxy được sử dụng trong khu vực phản ứng thứ nhất là, chẳng hạn như, nhưng không giới hạn trong, chất xúc tác sàng phân tử. Các chất xúc tác crackinh-khử oxy thích hợp khác có thể tìm thấy trong "Industrial Catalysts Handbook" (HUANG Zhongtao, Chemical Industry Press, 2004). Theo một phương án, hỗn hợp của oxit nhôm và sàng phân tử được sử dụng làm chất xúc tác crackinh. Sàng phân tử có thể

được lựa chọn từ HY, H β , SAPO-31, HZSM-5, HZSM-22 hoặc các hỗn hợp của các sự kết hợp ngẫu nhiên của bất kỳ các thành phần nào nêu trên. Hàm lượng của sàng phân tử có thể nằm trong khoảng từ 5% đến 70 % theo khối lượng. Sau khi oxit nhôm được trộn với sàng phân tử, chất kết dính (chẳng hạn như bột Sesbania) được bổ sung vào khuôn đèn. Kích cỡ của viên chất xúc tác crackinh-khử oxy đúc phụ thuộc vào các điều kiện thực tế của khu vực phản ứng thứ nhất, chẳng hạn như đường kính của tháp chưng cất có xúc tác. Theo một phương án, tỉ lệ giữa đường kính tương đương của viên chất xúc tác crackinh-khử oxy đúc này với đường kính của tháp chưng cất có xúc tác này cần phải nhỏ hơn 0,1.

Tỉ lệ giữa chất xúc tác crackinh-khử oxy với nguyên liệu thô cấp vào khu vực phản ứng thứ nhất không cần bị giới hạn ở một mức cụ thể, nhưng được quyết định theo các điều kiện áp dụng thực tế. Theo một phương án, tỉ lệ khối lượng giữa chất xúc tác crackinh-khử oxy với các dầu và các chất béo sinh học có thể nằm trong khoảng từ 1:5 đến 1:50 theo tải trọng quy trình của phản ứng, nghĩa là tỉ lệ này có thể là 1:5, 1:10, 1:15, 1:20, 1:30, 1:40, 1:50, v.v. Theo một phương án, tỉ lệ khối lượng giữa chất xúc tác crackinh-khử oxy với các dầu và các chất béo sinh học được ưu tiên là 1:20. Theo phương án khác, tỉ lệ khối lượng giữa chất xúc tác crackinh-khử oxy với các dầu và các chất béo sinh học được ưu tiên là 1:10.

Theo một số phương án, quá trình crackinh-khử oxy có xúc tác trong khu vực phản ứng thứ nhất có thể diễn ra trong điều kiện gia nhiệt tới khoảng từ 100°C đến 600°C, nhờ đó thu được các sản phẩm của quá trình crackinh-khử oxy, ví dụ các alken, các alkan, monoxit cacbon, dioxit cacbon, nước, v.v. Theo một phương án, quá trình crackinh-khử oxy có xúc tác diễn ra ở 100°C, 200°C, 250°C, 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C, 600°C hoặc bất kỳ nhiệt độ nào giữa hai giá trị nhiệt độ bất kỳ nêu trên. Trong trường hợp này, thành phần của các dầu nguyên liệu thô có thể có ảnh hưởng đến việc lựa chọn nhiệt độ. Nhiệt độ của quá trình crackinh-khử oxy thường được quyết định bởi phạm vi chưng cất các dầu nguyên liệu thô. Theo một phương án, ưu tiên nhiệt độ nằm trong khoảng từ 300°C đến 600°C.

Sản phẩm thu được từ khu vực phản ứng thứ nhất được trộn vừa đủ với khí hydro, và sau đó hỗn hợp này được đưa đến khu vực phản ứng thứ hai có chứa chất xúc tác khử oxy bằng hydro để tiến hành khử oxy bằng hydro có xúc tác.

Chất xúc tác khử oxy bằng hydro được sử dụng trong khu vực phản ứng thứ hai là, chẳng hạn như, nhưng không giới hạn trong, chất xúc tác kim loại nền. Các chất xúc tác khử oxy bằng hydro thích hợp khác có thể tìm thấy trong “Industrial Catalysts Handbook” (HUANG Zhongtao, Chemical Industry Press, 2004) và “Hydrotreating” (FANG Xiangchen, China Petrochemical Press, 2008). Theo một phương án, chất xúc tác kim loại nền này bao gồm nền và kim loại được phân bố trên nền, trong đó kim loại này có

thể là kim loại đơn, hỗn hợp của các kim loại hoặc hợp kim. Kim loại này có thể là kim loại chuyển tiếp trong bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học, được chọn từ nhóm bao gồm các nguyên tố kim loại của Nhóm IIIB, Nhóm IVB, Nhóm VB, Nhóm VIB, Nhóm VIIB, và Nhóm VIII. Theo một phương án, ưu tiên Nhóm VIII, và kim loại này được chọn từ Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, v.v. Theo một phương án khác, kim loại này được chọn từ Ni, Co, Mo, W, Cu, Pd, Ru, Pt, v.v. Hàm lượng của kim loại này nằm trong khoảng từ 0,1% đến 30% khối lượng. Nền này có thể được lựa chọn từ nền oxit với kết cấu hỗn hợp mao quản trung bình kép hoặc vật liệu cacbon. Theo một phương án, chất nền oxit này có thể được lựa chọn từ SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ hoặc $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.

Tỉ lệ giữa chất xúc tác khử oxy bằng hydro với các chất tham gia phản ứng được cấp vào khu vực phản ứng thứ hai không cần phải bị giới hạn ở một mức cụ thể, mà được quyết định theo các điều kiện vận hành thực tế.

Theo một phương án, quá trình khử oxy bằng hydro có xúc tác trong khu vực phản ứng thứ hai được tiến hành ở điều kiện gia nhiệt tới khoảng từ 200°C đến 400°C, ví dụ, ở khoảng 200°C, 250°C, 300°C, 350°C, 400°C hoặc nhiệt độ bất kỳ nằm giữa hai giá trị nhiệt độ bất kỳ nêu trên. Theo một phương án, ưu tiên nhiệt độ nằm trong khoảng từ 300°C đến 400°C.

Xét đến điều kiện về nhiệt độ nêu trên, hệ thống vận hành có thể được tích hợp. Khí thải và chất cặn thải được tạo ra từ quy trình này có thể được sử dụng để gia nhiệt, việc này giúp làm giảm tiêu thụ năng lượng, tránh ô nhiễm thứ cấp, và đạt được hiệu quả tiết kiệm năng lượng và bảo vệ môi trường.

Theo một phương án cụ thể, sau khi cấp các dầu thực vật vào thiết bị chưng cất để hóa khí trong điều kiện gia nhiệt, các dầu thực vật đã được hóa khí được tiến hành crackinh-khử oxy trong tháp chưng cất xúc tác này. Nhiệt độ của thiết bị chưng cất này được kiểm soát trong khoảng từ 100°C đến 600°C. Hỗn hợp oxit nhôm-sàng phân tử được sử dụng làm chất xúc tác crackinh-khử oxy, và tỉ lệ giữa chất xúc tác này với các dầu này được kiểm soát nằm trong khoảng từ 1:5 đến 1:20. Các bước của phản ứng nêu trên có thể được vận hành theo mẻ hoặc có thể được vận hành liên tục nhờ phương tiện chuyển đổi giữa các thiết bị chưng cất. Tiếp theo, sản phẩm thu được từ quá trình crackinh-khử oxy được trộn với khí hydro nhờ bơm cấp và được cấp vào thiết bị phản ứng đã được nạp chất xúc tác khử oxy bằng hydro để phản ứng, trong đó chất xúc tác kim loại nền hoặc chất xúc tác sulphua kim loại nền được sử dụng làm chất xúc tác khử oxy bằng hydro. Trong thiết bị phản ứng khử oxy bằng hydro, nhiệt độ cấp được kiểm soát ở trong khoảng từ 200°C đến 400°C; áp suất riêng phần của khí hydro là từ 1 đến 6 MPa; tốc độ dòng chảy trong không gian theo thể tích là từ 0,5 đến 4,0 h^{-1} ; và tỉ lệ thể tích giữa khí hydro/dầu nằm trong khoảng từ 200:1 đến 1200:1. Cuối cùng, thu được nhiên liệu sạch từ các dầu

thực vật, nhiên liệu sạch này có thể được phân tách thành xăng và dầu diesel theo các nhiệt độ của các phân đoạn. Theo sáng chế, khí ga khô và chất cặn thải được tạo ra trong quá trình chuyển hóa các dầu thực vật có thể được sử dụng làm chất phụ gia gia nhiệt.

Nhiên liệu sinh khối được điều chế theo quy trình theo sáng chế, ví dụ dầu diesel tái sinh, có thể được xử lý thêm nếu cần. Quá trình đồng phân hóa có thể hạ thấp điểm đông đặc của nhiên liệu sinh khối này, và vì vậy có thể thu được nhiên liệu có các đặc tính tốt ở nhiệt độ thấp.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ sau được đưa ra để minh họa chi tiết sáng chế. Cần hiểu rằng các ví dụ này chỉ nhằm mục đích minh họa và không bị coi là làm giới hạn sáng chế.

Ví dụ 1:

Dầu axit cọ được sử dụng làm nguyên liệu thô cho quy trình theo sáng chế.

Các đặc tính cơ bản, phân tích thành phần và phạm vi chung của dầu axit cọ được thể hiện trên Bảng 1. Dầu axit cọ có dạng rắn ở nhiệt độ phòng, và hàm lượng các axit béo tự do của nó là tới 67%. Vì hàm lượng axit béo quá cao, nên không thể xử lý dầu axit cọ này bằng cách sử dụng quy trình hydro hóa trực tiếp theo các giải pháp kỹ thuật đã biết (như đã nêu trên, các giải pháp kỹ thuật đã biết chỉ mô tả nhiên liệu hydrocarbon được điều chế bằng cách hydro hóa trực tiếp nguyên liệu thô, nguyên liệu thô này chứa tối đa 15% axit béo tự do). Tuy nhiên, dầu axit cọ có thể được xử lý theo sáng chế.

Bảng 1. Các đặc tính cơ bản của dầu axit cọ

Hình thức bên ngoài			Màu nâu
Hàm lượng ẩm		%(m/m)	1,18
Tỉ trọng ở 15,6 °C		g/cm ³	0,9285
Hàm lượng lưu huỳnh		mg/kg	<50
Hàm lượng axit béo tự do		%	67,1
Hàm lượng chất béo		%	98,0
Trị số iốt		gI ₂ /100g	51,6
Thành phần axit béo	Axit Dodecanoic	%	11,49
	Axit Hexadecanoic	%	24,97
	Axit Octadecanoic	%	17,99
	Axit Oleic	%	31,02

	Các axit béo khác	%	14,53
Phạm vi chưng cất			
	Điểm sôi ban đầu	°C	309
	Nhiệt độ thu hồi 50%	°C	387,6
	Nhiệt độ thu hồi 90%	°C	546,5
	Nhiệt độ thu hồi 95%	°C	581,1
	Điểm sôi cuối cùng	°C	587,4

Dầu axit cò được cấp vào thiết bị chưng cất để khí hóa trong điều kiện gia nhiệt, và sau đó được tiến hành crackinh-khử oxy có xúc tác trong tháp chưng cất xúc tác. Nhiệt độ của thiết bị chưng cất được kiểm soát trong khoảng từ 100°C đến 600°C; hỗn hợp oxit nhôm-sàng phân tử được sử dụng làm chất xúc tác cracking-khử oxy; và tỉ lệ giữa chất xúc tác với dầu này được kiểm soát trong khoảng từ 1 đến 20. Các phân đoạn chứa xăng và dầu diesel (<360 °C) được phân tách theo các nhiệt độ của các phân đoạn, và các kết quả thu được được thể hiện trong Bảng 2.

Bảng 2. Phân bố các sản phẩm crackinh-khử oxy

Hiệu suất thu các phân đoạn xăng và dầu diesel (<360 °C)	Nước	Khí ga khô	Cặn bã
80%	6%	10%	4%

Dựa vào so sánh giữa Bảng 1 và Bảng 2, có thể thấy rằng hàm lượng oxy của dầu nguyên liệu thô có thể được giảm xuống bằng cách loại bỏ oxy dưới dạng nước nhờ bước crackinh-khử oxy có xúc tác theo sáng chế, và vì vậy, lượng nước được tạo ra trong bước hydro hóa tiếp theo được giảm xuống làm kéo dài tuổi thọ của chất xúc tác hydro hóa. Đồng thời hiệu suất thu các phân đoạn xăng và dầu diesel là khoảng 80%.

Tiếp đó, các phân đoạn xăng và dầu diesel thu được từ bước crackinh-khử oxy có xúc tác được trộn với khí hydro, và hỗn hợp này được cấp vào thiết bị phản ứng được trang bị chất xúc tác khử oxy bằng hydro để phản ứng, trong đó chất xúc tác kim loại nền hoặc chất xúc tác sulphua kim loại nền được sử dụng làm chất xúc tác khử oxy bằng hydro. Các điều kiện phản ứng khác được thể hiện trên Bảng 3, và phân tích thành phần của nhiên liệu sạch thu được được thể hiện trên Bảng 4.

Bảng 3. Các điều kiện khử oxy bằng hydro

Áp suất riêng phần hydro	MPa	5,0
Tốc độ dòng chảy trong không gian theo thể tích	h ⁻¹	1

Tỉ lệ thể tích hydro/dầu		800
Nhiệt độ phản ứng	°C	310
Hiệu suất chất lỏng	%	97

Bảng 4. Phân tích thành phần của nhiên liệu sạch

Hình thức bên ngoài		Trong suốt không màu
Điểm đông đặc	°C	-3
Sulfua hydro	mg/kg	5,74
Trị số axit	mgKOH/g	0,06
Tỉ trọng (20°C)	kg/m ³	763,0
Chỉ số xê-tan		64
Phạm vi chưng cất		
Điểm sôi ban đầu	°C	66,8
Nhiệt độ thu hồi 50%	°C	215,2
Nhiệt độ thu hồi 90%	°C	258,1
Nhiệt độ thu hồi 95%	°C	267,5
Điểm sôi cuối cùng	°C	273,7

Như được thể hiện trên Bảng 4, các hợp phần thu được từ quá trình crackinh-khử oxy có xúc tác dầu axit cộ được tiến hành khử oxy bằng hydro, và do đó các hợp phần thu được từ quá trình khử oxy bằng hydro có trị số axit là 0,06mgKOH/g, thấp hơn nhiều so với trị số tiêu chuẩn của Tiêu chuẩn dầu diesel sinh học của Trung Quốc (Biodiesel Standard in China - sau đây gọi là BD100). Hàm lượng lưu huỳnh thấp hơn so với giá trị chuẩn của Tiêu chuẩn dầu diesel GB (III) GB19147-2009 (GB Diesel Standard (III) GB19147-2009) (sau đây gọi là GB III Diesel) và giá trị chuẩn của Euro V Standard EN590:2004 (sau đây gọi là Euro V Diesel). Chỉ số xê-tan cũng cao hơn giá trị chuẩn của GB III Diesel và Euro V Diesel. Theo phương pháp theo sáng chế, nhiên liệu sạch thu được từ dầu axit cộ thực sự là thành phần phối trộn tốt cho dầu diesel.

Ví dụ 2:

Dầu mè được sử dụng làm nguyên liệu thô cho quy trình theo sáng chế. Dầu mè có dạng lỏng ở nhiệt độ phòng, và các đặc tính cơ bản, phân tích thành phần và phạm vi chưng cất của dầu mè được thể hiện trên Bảng 5.

Bảng 5. Các đặc tính cơ bản Dầu mè

Hình thức bên ngoài		Màu vàng trong suốt
Hàm lượng ẩm	% (m/m)	<0,05
Tỉ trọng ở 15,6 °C	g/cm ³	0,9193
Hàm lượng lưu huỳnh	mg/kg	<50
Hàm lượng axit béo tự do	%	1,9
Hàm lượng chất béo	%	99,6
Trị số iốt	gI ₂ /100g	103
Phạm vi chưng cất		
Điểm sôi ban đầu	°C	405,6
Nhiệt độ thu hồi 50%	°C	573,9
Nhiệt độ thu hồi 90%	°C	591,7
Nhiệt độ thu hồi 95%	°C	593,3
Điểm sôi cuối cùng	°C	603,5

Dầu mè được cấp vào thiết bị chưng cất để khí hóa trong điều kiện gia nhiệt, và sau đó được tiến hành crackinh-khử oxy có xúc tác trong tháp chưng cất xúc tác. Nhiệt độ của thiết bị chưng cất được kiểm soát trong khoảng từ 100°C đến 600°C. Hỗn hợp oxit nhôm- sàng phân tử được sử dụng làm chất xúc tác cracking-khử oxy. Tỉ lệ giữa chất xúc tác và dầu này được kiểm soát trong khoảng từ 1 đến 20. Các phân đoạn xăng và dầu diesel (<360 °C) được phân tách theo các nhiệt độ phân đoạn, và kết quả thu được được thể hiện trong Bảng 6.

Bảng 6. Phân bổ các sản phẩm crackinh-khử oxy

Hiệu suất thu các phân đoạn xăng và dầu diesel (<360 °C)	Nước	Khí ga khô	Cặn bã
78%	4%	13%	5%

Dựa vào so sánh giữa Bảng 5 và Bảng 6, có thể thấy rằng hàm lượng oxy của dầu nguyên liệu thô có thể được giảm xuống bằng cách loại bỏ oxy dưới dạng nước nhờ bước crackinh-khử oxy có xúc tác theo sáng chế, và vì vậy, lượng nước được tạo ra trong bước hydro hóa tiếp theo được giảm xuống làm kéo dài tuổi thọ của chất xúc tác hydro hóa. Đồng thời hiệu suất thu các phân đoạn xăng và dầu diesel là khoảng 78%.

Tiếp đó, các phân đoạn xăng và dầu diesel thu được từ bước crackinh-khử oxy có

xúc tác được trộn với khí hydro, và hỗn hợp này được cấp vào thiết bị phản ứng được trang bị chất xúc tác khử oxy bằng hydro để phản ứng, trong đó chất xúc tác kim loại nền hoặc chất xúc tác sulfua kim loại nền được sử dụng làm chất xúc tác khử oxy bằng hydro. Các điều kiện phản ứng khác được thể hiện trên Bảng 7, và phân tích thành phần của nhiên liệu sạch thu được được thể hiện trên Bảng 8.

Bảng 7. Các điều kiện khử oxy bằng hydro

Áp suất riêng phần hydro	MPa	5,0
Tốc độ dòng chảy trong không gian theo thể tích	h ⁻¹	1
Tỉ lệ thể tích hydro/dầu		800
Nhiệt độ phản ứng	°C	310
Hiệu suất chất lỏng	%	98

Bảng 8. Phân tích thành phần của nhiên liệu sạch

Hình thức bên ngoài	Trong suốt không màu
Điểm đông đặc °C	-15
Sulfua hydro mg/kg	7,7
Trị số axit mgKOH/g	0,04
Tỉ trọng ở 20°C kg/m ³	783,7
Chỉ số xê-tan	43,4
Phạm vi chưng cất	
Điểm sôi ban đầu °C	101,2
Nhiệt độ thu hồi 50% °C	250,1
Nhiệt độ thu hồi 90% °C	323,9
Nhiệt độ thu hồi 95% °C	350,2
Điểm sôi cuối cùng °C	372,6

Như được thể hiện trên Bảng 8, trị số axit của nhiên liệu thu được từ dầu mè thấp hơn nhiều so với trị số tiêu chuẩn của BD100; hàm lượng lưu huỳnh thấp hơn so với giá trị chuẩn của GB III Diesel và giá trị chuẩn của Euro V Diesel; và Chỉ số xê-tan cũng đạt các tiêu chuẩn của Grade III Diesel.

Các Ví dụ 1 và Ví dụ 2 minh họa việc ứng dụng các dầu và các chất béo động vật

và thực vật không ăn được là trường hợp khó vận hành nhất hoặc dễ vận hành nhất. Bằng cách sử dụng quy trình theo sáng chế, cả hai ví dụ đều có thể sản xuất ra nhiên liệu sạch có các đặc tính tốt. Điều đó cũng thể hiện rằng quy trình theo sáng chế không kén chọn các nguyên liệu thô là các dầu và các chất béo sinh học, quy trình theo sáng chế có thể áp dụng được đối với tất cả các loại dầu và các chất béo sinh học. Thậm chí đối với dầu axit cọ, một nguyên liệu khó xử lý nhất trong lĩnh vực kỹ thuật này, cũng có thể được sử dụng để sản xuất ra nhiên liệu sạch có chất lượng cao bằng cách sử dụng quy trình theo sáng chế.

Nhiên liệu sạch được điều chế theo sáng chế bao gồm các thành phần mạch cacbon chính có từ 8 đến 24 nguyên tử cacbon. Chỉ số xê-tan của nhiên liệu sạch cao hơn chỉ số xê-tan của dầu diesel dầu mỏ thông thường. Nhiên liệu sạch có tỉ trọng thấp hơn và hầu như không chứa lưu huỳnh, ni-tơ và các hydrocacbon thơm. Trên cơ sở các đặc tính nêu trên, nhiên liệu sạch được điều chế theo sáng chế là một thành phần pha trộn dầu diesel lý tưởng và chất lượng cao, có thể được trộn với dầu có giá trị thấp (có chỉ số xê-tan thấp hơn) được tạo ra bởi quá trình hydro hóa dầu tuần hoàn có xúc tác nhẹ, để tạo ra dầu diesel với hàm lượng lưu huỳnh cực thấp đáp ứng các tiêu chuẩn liên quan.

Ví dụ 3:

Ví dụ này mô tả việc sản xuất nhiên liệu sạch theo sáng chế ở quy mô công nghiệp.

Tham khảo Fig. 1, các nguyên liệu thô là các dầu và các chất béo sinh học được nạp vào thiết bị chưng cất 1 và được gia nhiệt, và sau đó được dẫn vào trong tháp chưng cất xúc tác 2, tháp chưng cất này được trang bị chất xúc tác crackinh-khử oxy. Quá trình crackinh-khử oxy đối với các dầu và các chất béo sinh học này diễn ra ở nhiệt độ nhất định. Các phân đoạn xăng và dầu diesel thu được từ tháp chưng cất xúc tác 2 này được cấp vào thiết bị phản ứng tinh chế bằng hydro 7, trong đó các phân đoạn xăng và dầu diesel thu được từ tháp chưng cất xúc tác 2 này được trộn với khí hydro nhờ bơm cấp 5, và sau đó được đưa vào trong thiết bị phản ứng tinh chế bằng hydro 7 này sau khi được gia nhiệt bởi bộ trao đổi nhiệt và lò gia nhiệt 6.

Chất xúc tác khử oxy bằng hydro được trang bị trong thiết bị phản ứng tinh chế bằng hydro 7 này. Ở nhiệt độ đã được thiết lập trước, các phân đoạn thu được từ tháp chưng cất xúc tác 2 này được cấp vào trong thiết bị phản ứng tinh chế bằng hydro 7 này và được khử oxy bằng hydro có xúc tác bằng khí hydro. Cuối cùng, sản phẩm thu được được cấp vào trong tháp chưng cất thông khí quyển 9 và được tách phân đoạn thành sản phẩm nhiên liệu sạch, ví dụ xăng, dầu diesel và tương tự.

Theo quy trình theo sáng chế, nhờ việc crackinh-khử oxy có xúc tác, một lượng lớn các liên kết C-O có trong các dầu và các chất béo sinh học bị bẻ gãy trước tiên; và sau đó nhờ quá trình khử oxy bằng hydro có xúc tác thu được nhiên liệu sạch. Quy trình theo sáng chế làm giảm một cách hiệu quả mức tiêu thụ khí hydro cần thiết cho quá trình

hydro hóa. Trên cơ sở so sánh giữa quy trình theo sáng chế và các quy trình đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này, nghĩa là quy trình hai bước khử oxy bằng hydro trực tiếp và sau đó đồng phân hóa bằng hydro đối với các dầu và các chất béo sinh học, hoặc quy trình một bước kết hợp khử oxy bằng hydro và đồng phân hóa bằng hydro, quy trình theo sáng chế giảm được tới 50% lượng khí hydro tiêu thụ. Trên cơ sở so sánh giữa quy trình theo sáng chế và quy trình chuyển hóa este đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này, quy trình theo sáng chế không cần các rượu cacbon thấp và không tạo ra phụ phẩm glyxerol. Quy trình theo sáng chế dễ vận hành và giảm chi phí đáng kể.

Việc mô tả các ví dụ ưu tiên trên đây theo sáng chế chỉ nhằm mục đích giải thích, minh họa chứ không giới hạn phạm vi của sáng chế. Phạm vi của sáng chế được xác định bởi các điểm yêu cầu bảo hộ. Người có hiểu biết trung bình trong kỹ thuật này có thể thực hiện các sửa đổi hoặc thay đổi thích hợp sau khi đọc phần mô tả trên đây, và tất cả các sửa đổi hoặc thay đổi này đều thuộc phạm vi của sáng chế.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp điều chế nhiên liệu từ các dầu và các chất béo sinh học, bao gồm các bước:

(a) đưa các dầu và các chất béo sinh học đã được gia nhiệt vào tháp chưng cất có xúc tác có bố trí chất xúc tác crackinh-khử oxy, và tiếp đó tiến hành phản ứng crackinh-khử oxy có xúc tác đối với các dầu và các chất béo sinh học này trong điều kiện gia nhiệt để tạo ra sản phẩm;

(b) trộn sản phẩm của bước (a) với khí hydro để tạo ra hỗn hợp; và

(c) tiến hành phản ứng khử oxy bằng hydro (hydrodeoxygenation) có xúc tác đối với hỗn hợp thu được ở bước (b) trong điều kiện gia nhiệt và với sự có mặt của chất xúc tác khử oxy bằng hydro.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó bước (a) được vận hành liên tục hoặc theo mẻ.

3. Phương pháp theo điểm 1, trong đó bước (a) sử dụng chế độ vận hành tuần hoàn với nhiều thiết bị chưng cất hoặc sử dụng chế độ vận hành chưng cất xúc tác liên tục và bước (c) sử dụng chế độ vận hành liên tục.

4. Phương pháp theo điểm 1, trong đó các dầu và các chất béo sinh học này có nguồn gốc từ động vật, thực vật, vi sinh vật hoặc các hỗn hợp của chúng.

5. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất xúc tác crackinh-khử oxy được lựa chọn từ oxit nhôm, các sàng phân tử hoặc các hỗn hợp của chúng.

6. Phương pháp theo điểm 5, trong đó sàng phân tử này được lựa chọn từ nhóm bao gồm HY, H β , SAPO-31, HZSM-5, và HZSM-22.

7. Phương pháp theo điểm 5, trong đó chất xúc tác crackinh-khử oxy là hỗn hợp của oxit nhôm và các sàng phân tử, và hàm lượng của sàng phân tử này nằm trong khoảng từ 5% đến 70% khối lượng.

8. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất xúc tác crackinh-khử oxy là chất xúc tác được tạo hình, và tỉ lệ giữa đường kính tương đương của chất xúc tác crackinh-khử oxy với đường kính của tháp chưng cất xúc tác nhỏ hơn 0,1.

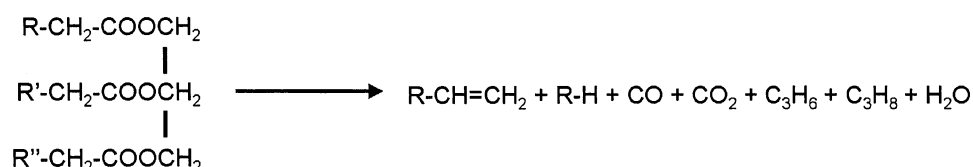
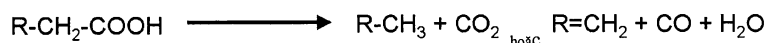
9. Phương pháp theo điểm 1, trong đó tỉ lệ khối lượng giữa chất xúc tác crackinh-khử oxy trong bước (a) với các dầu và các chất béo sinh học của bước (a) được chọn từ nhóm gồm có 1:5, 1:10, 1:15, 1:20, 1:30, 1:40, và 1:50.

10. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất xúc tác crackinh-khử oxy là loại chịu nước.

11. Phương pháp theo điểm 1, trong đó việc gia nhiệt của bước (a) diễn ra ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100°C đến 600°C.

12. Phương pháp theo điểm 1, trong đó sản phẩm của bước (a) bao gồm các alken, các alkan, monoxit cacbon, dioxit cacbon, nước hoặc các tổ hợp của chúng.

13. Phương pháp theo điểm 1, trong đó bước (a) bao gồm các phản ứng sau:

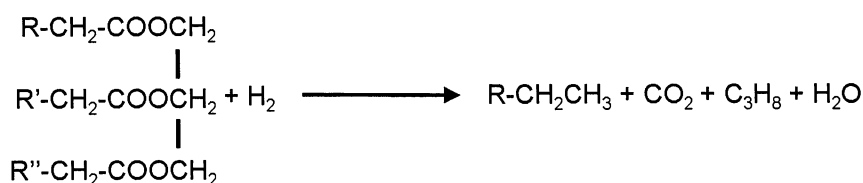


trong đó mỗi R, R', R'' là alkyl có từ 10 đến 22 nguyên tử cacbon.

14. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất xúc tác khử oxy bằng hydro này bao gồm chất xúc tác kim loại nền, và kim loại này là một hoặc nhiều nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm các nguyên tố kim loại của các nhóm từ Nhóm IIIB đến Nhóm VIII, và các hợp kim của chúng.

15. Phương pháp theo điểm 1, trong đó việc gia nhiệt của bước (c) diễn ra ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 200°C đến 400°C.

16. Phương pháp theo điểm 1, trong đó bước (c) bao gồm các phản ứng sau:



trong đó mỗi R, R', R'' là alkyl có từ 10 đến 22 nguyên tử cacbon.

17. Phương pháp theo điểm 1, phương pháp này còn bao gồm bước:

(d) phân đoạn sản phẩm của bước (c) để thu được xăng và dầu diesel.

18. Phương pháp theo điểm 1, trong đó khí ga khô được tạo ra bởi phương pháp này được sử dụng làm chất phụ gia gia nhiệt ở các bước (a) và (c).

19. Phương pháp theo điểm 1, trong đó sản phẩm của bước (a) đi qua bơm cấp trước khi

trộn với khí hydro ở bước (b), và sau đó đi vào trong thiết bị phản ứng để khử oxy bằng hydro (hydrodeoxygenation) qua bộ trao đổi nhiệt và được tiến hành bước (c) trong thiết bị phản ứng.

20. Phương pháp theo điểm 1, trong đó bước (a) còn bao gồm công đoạn chưng cất.

21. Phương pháp theo điểm 1, trong đó các dầu và các chất béo sinh học này được gia nhiệt trong thiết bị chưng cất, trong đó điều kiện gia nhiệt của thiết bị chưng cất này nằm trong khoảng từ 100°C đến 600°C, chất xúc tác crackinh-khử oxy là hỗn hợp của oxit nhôm và sàng phân tử, và tỉ lệ khối lượng giữa chất xúc tác crackinh-khử oxy và các chất phản ứng là các dầu và các chất béo sinh học của bước (a) nằm trong khoảng từ 1:5 đến 1:20.

22. Phương pháp theo điểm 1, trong đó bước (c) diễn ra trong thiết bị phản ứng khử oxy bằng hydro (hydrodeoxygenation), trong đó chất xúc tác khử oxy bằng hydro là chất xúc tác kim loại nền, điều kiện gia nhiệt trong thiết bị phản ứng này là từ 200°C đến 400°C, áp suất riêng phần của khí hydro nằm trong khoảng từ 1MPa đến 6MPa, tốc độ dòng chảy trong không gian theo thể tích (volume space velocity) nằm trong khoảng từ 0,5 h⁻¹ đến 4,0 h⁻¹ và tỉ lệ hydro/dầu nằm trong khoảng từ 200:1 đến 1200:1.

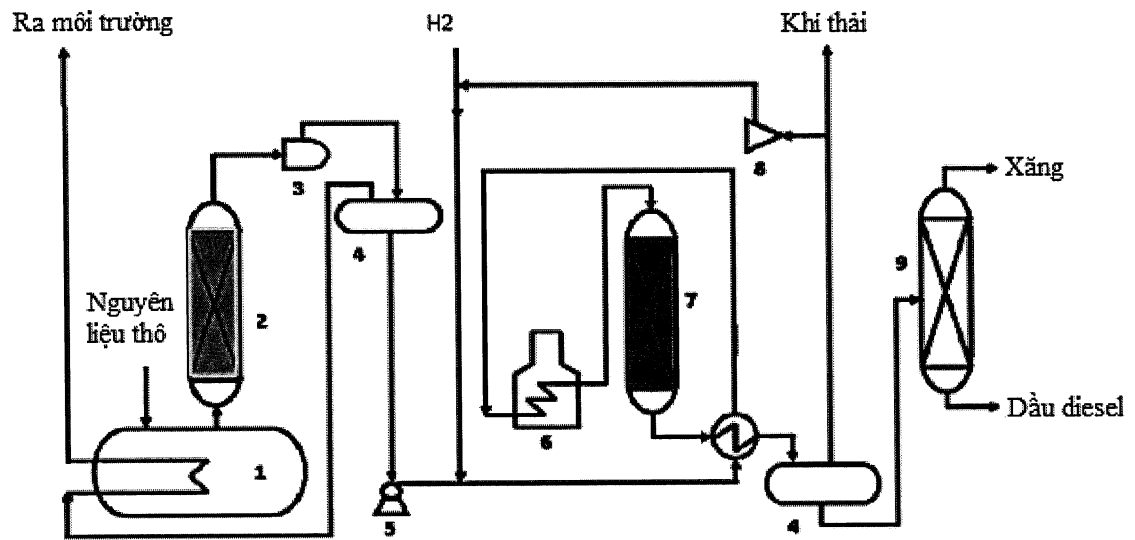


Fig. 1