



(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)



1-0026968

B01J 23/755; B01J 23/00; B01J 23/28; (13) **B**
B01J 23/75; B01J 23/883; C10G 45/08;
(51)^{2016.01} B01J 35/00; B01J 35/10; B01J 37/02;
B01J 37/03; C01F 7/34; C10G 45/04;
B01J 21/04; B01J 27/14

(21) 1-2015-03962

(22) 13/03/2014

(86) PCT/US2014/026178 13/03/2014

(87) WO/2014/151653 25/09/2014

(30) 61/790,064 15/03/2013 US

(45) 25/01/2021 394

(43) 25/12/2015 333A

(73) ADVANCED REFINING TECHNOLOGIES LLC (US)

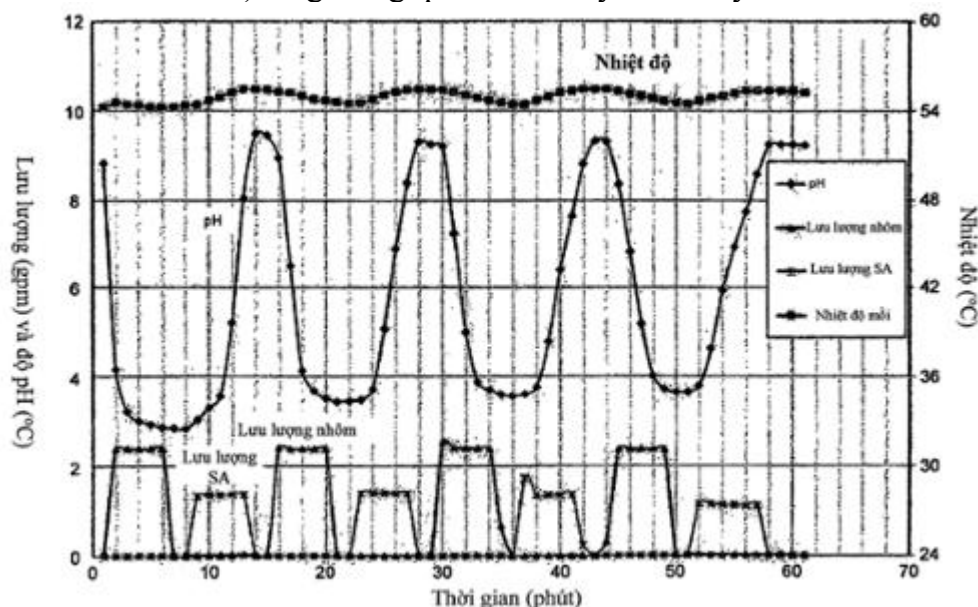
7500 Grace Drive, Columbia, MD 21044, United States of America

(72) DUMA, Viorel D. (RO); WOODS, Matthew P. (US); PLECHA, Stanislaw (US).

(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) CHẾ PHẨM XÚC TÁC, QUY TRÌNH ĐIỀU CHẾ NHÔM OXIT KẾT TỦA LÀM NỀN MANG XÚC TÁC VÀ QUY TRÌNH XỬ LÝ CẶN DẦU BẰNG HYĐRO

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm xúc tác, nền mang chất xúc tác và phương pháp điều chế và sử dụng chế phẩm xúc tác để khử kim loại trong các nguyên liệu dầu nặng chứa kim loại. Nền mang chất xúc tác chứa nhôm oxit kết tủa được điều chế bằng quy trình dao động độ pH ở nhiệt độ thấp. Phần lớn thể tích lỗ xốp của nền mang chất xúc tác có các lỗ xốp có đường kính nằm trong khoảng từ 200Å đến khoảng 500Å. Chế phẩm xúc tác được điều chế từ nền mang theo sáng chế thể hiện độ ổn định và hoạt tính xúc tác được tăng cường trong việc loại bỏ kim loại ra khỏi các nguyên liệu hydrocacbon nặng trong quá trình chuyển hóa hydro. Chế phẩm xúc tác này cũng thể hiện sự chuyển hóa lưu huỳnh và cặn microcacbon (MCR, microcarbon residue) tăng trong quá trình chuyển hóa hydro.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến lĩnh vực xử lý dầu hydrocacbon nặng chứa kim loại bằng hydro có xúc tác. Cụ thể, sáng chế đề cập đến nền mang chất xúc tác, phương pháp điều chế nền mang chất xúc tác, chế phẩm xúc tác được điều chế bằng cách sử dụng nền mang này và quy trình làm giảm lượng kim loại và lưu huỳnh trong dầu hydrocacbon nặng và cặn dầu nhờ chế phẩm xúc tác này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong ngành công nghiệp lọc dầu, việc nâng cao chất lượng dầu và các phân đoạn nhất định như dầu nặng và cặn bằng cách xử lý bằng hydro thường là có ích. Các ví dụ về quy trình xử lý bằng hydro này là quy trình khử kim loại bằng hydro, khử lưu huỳnh bằng hydro, và khử nitơ bằng hydro. Trong các quy trình này, nguyên liệu được cho tiếp xúc với chất xúc tác cho quá trình chuyển hóa hydro (là quá trình hydro hóa và cracking đồng thời) với sự có mặt của hydro trong điều kiện áp suất và nhiệt độ tăng. Do các yêu cầu khắt khe của các quy định về mặt sinh thái học, ngành công nghiệp lọc dầu đang ngày càng tập trung hơn vào việc sản xuất các loại nhiên liệu sạch hơn có chất lượng cao và có lượng chất gây ô nhiễm như lưu huỳnh, nitơ và kim loại nặng ở mức tối thiểu.

Các chất xúc tác được sử dụng trong quy trình xử lý bằng hydro thường bao gồm các kim loại có hoạt tính xúc tác từ các nhóm 6, 9 và 10 trong Bảng tuần hoàn, và thường có nền mang là nhôm oxit mà có thể kết hợp với các vật liệu vô cơ khó nóng chảy khác như silic oxit, magie oxit, titan oxit, ziricon oxit và các vật liệu tương tự. Chất phụ gia hoặc chất trợ xúc tác thứ cấp như halogen, phospho và bo cũng được sử dụng để tăng cường các đặc tính xúc tác. Để đạt được hiệu quả tối đa từ các quy trình xử lý bằng hydro, cần phải tối ưu hóa hoạt tính và tính chọn lọc của chất xúc tác để đạt được phản ứng xử lý bằng hydro mong muốn. Hoạt tính và tính chọn lọc của chất xúc tác được xác định và chịu ảnh hưởng bởi các yếu tố như bản chất và đặc tính của nền

mang chất xúc tác, tác nhân xúc tác, hoạt tính và tính chọn lọc của chất trợ xúc tác cũng như phương pháp điều chế và hoạt hóa được sử dụng.

Khi các nguyên liệu nặng chứa các hợp chất kim loại hữu cơ, tính hiệu quả của các chất xúc tác cho quy trình xử lý bằng hydro có xu hướng giảm tương đối nhanh, đặc biệt là khi tạp chất là các kim loại như vanadi và niken hòa tan với lượng nằm trong khoảng từ lớn hơn khoảng 10 đến 20 ppm. Các tạp chất kim loại này thường đóng cặn trên bề mặt và trong các lỗ xốp của các chất xúc tác này, do đó làm giảm tính hiệu quả của các chất xúc tác.

Các nguyên liệu hydrocacbon đã được xử lý bằng hydro có lượng cặn cacbon Conradson thấp cũng rất được ưa chuộng trong ngành công nghiệp lọc dầu. Cặn cacbon là một tiêu chuẩn để đánh giá xu hướng tạo thành (than) cốc của hydrocacbon. Cặn cacbon có thể được xác định dưới dạng cặn microcacbon (MCR: microcarbon residue), được biểu diễn bằng đơn vị phần trăm khối lượng. Lượng MCR trong nguyên liệu cặn đã được xử lý bằng hydro là một thông số quan trọng do cặn đã được xử lý bằng hydro thường có vai trò làm nguyên liệu cho thiết bị cốc hóa hoặc thiết bị cracking xúc tác tầng sôi (FCC: fluid catalytic cracking). Việc làm giảm lượng MCR trong cặn đã được xử lý bằng hydro sẽ làm giảm lượng cốc giá trị thấp được tạo ra trong thiết bị cốc hóa và làm tăng lượng xăng tạo thành trong thiết bị FCC.

Để đạt được điều này, cần phải phát triển các chế phẩm xúc tác có chi phí thấp hơn và/hoặc hiệu quả hơn trong việc loại bỏ các chất gây ô nhiễm kim loại và/hoặc lưu huỳnh ra khỏi dòng nguyên liệu hydrocacbon, cụ thể là dòng nguyên liệu hydrocacbon nặng, trong quá trình xử lý bằng hydro. Cũng cần có các chất xúc tác cho quy trình khử kim loại bằng hydro và/hoặc khử lưu huỳnh bằng hydro cải tiến mà có thể chuyển hóa MCR tốt trong quy trình xử lý bằng hydro.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất chế phẩm nền nhôm oxit, chế phẩm này có thể được sử dụng để điều chế nền mang chất xúc tác có sự phân bố thể tích lỗ xốp đặc biệt phù hợp để điều chế chất xúc tác cho quá trình chuyển hóa hydro để khử kim loại và khử lưu huỳnh. Theo sáng chế, chế phẩm nhôm oxit được điều chế bằng quy trình đồng kết tủa, trong đó áp dụng ít nhất hai chu kỳ thay đổi độ pH bằng cách bổ sung dung dịch axit vào, tiếp theo là dung dịch bazơ. Chế phẩm xúc tác theo sáng chế thể hiện độ ổn định

và hoạt tính xúc tác tăng trong việc loại bỏ kim loại, trong khi đồng thời làm giảm hàm lượng lưu huỳnh và cặn microcacbon (MCR) của phân đoạn hydrocacbon nặng trong quy trình xử lý bằng hydro.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất chế phẩm nhôm oxit, chế phẩm này chứa các hạt hình cầu hoặc gần như hình cầu có tỷ số nhiễu xạ tia X cỡ tinh thể (020:120) nhỏ hơn 1,0. Chế phẩm nhôm oxit theo sáng chế thường có tổng thể tích lỗ nitơ lớn hơn 0,9 cc/g, và diện tích bề mặt BET nằm trong khoảng từ 250 đến 500 m²/g.

Theo phương án khác, sáng chế đề xuất quy trình dao động độ pH ở nhiệt độ thấp, quy trình này có thể được sử dụng để điều chế chế phẩm nhôm oxit mà từ đó nền mang chất xúc tác và chất xúc tác có nền mang có độ ổn định và hoạt tính xúc tác tăng trong việc loại bỏ kim loại và làm giảm hàm lượng lưu huỳnh và cặn microcacbon (MCR) trong phân đoạn hydrocacbon nặng trong quy trình xử lý bằng hydro. Quy trình dao động độ pH theo sáng chế bao gồm bước thực hiện ít nhất hai chu kỳ thay đổi độ pH ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 15°C đến 72°C bằng cách bổ sung dung dịch axit, sau đó bổ sung dung dịch bazơ để thu được nhôm oxit được đồng kết tủa theo sáng chế.

Theo phương án khác nữa, sáng chế đề xuất nền mang chất xúc tác nền nhôm oxit có cấu trúc lỗ xốp khác biệt. Nền mang nhôm oxit theo sáng chế được điều chế bằng cách sử dụng chế phẩm nhôm oxit sáng tạo theo sáng chế và có sự phân bố thể tích lỗ xốp sao cho phần lớn thể tích lỗ xốp của nó là các lỗ xốp có đường kính nằm trong khoảng từ 200 Å đến 500 Å.

Theo một phương án khác, sáng chế đề xuất chất xúc tác cho quy trình xử lý bằng hydro có nền mang cải tiến dùng để làm giảm hàm lượng kim loại trong nguyên liệu hydrocacbon nặng chứa kim loại trong quy trình xử lý bằng hydro. Chất xúc tác theo sáng chế được điều chế bằng cách thẩm tẩm các kim loại có hoạt tính xúc tác thuộc nhóm 6, 9 và 10 hoặc các hợp chất chứa tiền chất kim loại, và tùy ý, các hợp chất phospho, lên nền mang chất xúc tác theo sáng chế.

Theo một phương án khác nữa, sáng chế đề xuất chế phẩm xúc tác cho quy trình xử lý bằng hydro cải tiến, chế phẩm xúc tác này có khả năng làm giảm hàm lượng kim loại, trong khi đồng thời làm giảm hàm lượng lưu huỳnh và cặn microcacbon (MCR) trong phân đoạn hydrocacbon nặng đã được xử lý bằng hydro.

Theo phương án khác nữa, sáng chế đề xuất quy trình xử lý bằng hydro cải tiến, bằng cách sử dụng chế phẩm xúc tác có nền mang và quy trình theo sáng chế.

Các dấu hiệu và các ưu điểm này cũng như các dấu hiệu và các ưu điểm khác của sáng chế sẽ được biết rõ sau khi xem xét phần mô tả chi tiết các phương án được bộc lộ dưới đây và các yêu cầu bảo hộ đi kèm.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Hình 1 là đồ thị thể hiện nhiệt độ, độ pH và lưu lượng chất phản ứng theo thời gian đối với quy trình dao động độ pH theo sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế đề cập đến chế phẩm nhôm oxit sáng tạo được điều chế bởi quy trình dao động độ pH ở nhiệt độ thấp. Với các mục đích của sáng chế, thuật ngữ "dao động độ pH" liên quan đến quy trình điều chế chế phẩm theo sáng chế, để chỉ phương pháp trong đó độ pH của huyền phù đặc chứa nước được làm thay đổi hoặc được quay vòng theo chu kỳ từ độ pH axit thấp tới độ pH kiềm cao, bằng cách bổ sung một hoặc nhiều hợp chất có tính axit vào để làm giảm độ pH ở bước thứ nhất, sau đó thêm một hoặc nhiều hợp chất có tính kiềm vào huyền phù đặc này để làm tăng độ pH ở bước thứ hai. Hai bước này của quy trình cùng được coi là một "chu kỳ" hoặc "dao động độ pH".

Nói chung, chế phẩm nhôm oxit theo sáng chế sẽ ở dạng bột, tức là các hạt có cỡ hạt trung bình nằm trong khoảng từ khoảng 5 micron tới khoảng 80 micron. Các hạt chế phẩm nhôm oxit theo sáng chế thường có dạng hình cầu hoặc gần như hình cầu. Với các mục đích của sáng chế, thuật ngữ "hình cầu" được sử dụng trong bản mô tả này để chỉ hình cầu dẹt hoặc hình cầu. Thuật ngữ "gần như hình cầu" được sử dụng trong bản mô tả này để chỉ lớn hơn 90% số hạt là có dạng hình cầu dẹt hoặc hình cầu.

Thông thường, chế phẩm nhôm oxit theo sáng chế có tổng thể tích lỗ xốp nitơ là khoảng 0,9 cc/g hoặc lớn hơn. Theo phương án được ưu tiên của sáng chế, chế phẩm nhôm oxit có tổng thể tích lỗ xốp nitơ nằm trong khoảng từ khoảng 0,9 cc/g đến khoảng 1,5 cc/g.

Diện tích bề mặt như được định nghĩa trong bản mô tả này được xác định bằng phương pháp phân tích diện tích bề mặt BET. Phương pháp đo diện tích bề mặt BET đã được Brunauer, Emmett và Teller mô tả chi tiết trong ấn phẩm *J. Am. Chem. Soc.*

60 (1938) 309-319, ấn phẩm này được đưa toàn bộ vào bản mô tả này bằng cách viện dẫn. Nói chung, chế phẩm nhôm oxit theo sáng chế có diện tích bề mặt BET ít nhất là khoảng $80 \text{ m}^2/\text{g}$. Theo phương án được ưu tiên của sáng chế, chế phẩm nhôm oxit có diện tích bề mặt BET nằm trong khoảng từ khoảng $80 \text{ m}^2/\text{g}$ đến khoảng $180 \text{ m}^2/\text{g}$.

Thông thường, các hạt chứa chế phẩm nhôm oxit theo sáng chế có cấu trúc tinh thể với kích thước tinh thể tối đa lên tới khoảng $60 \text{ \AA}$, theo kết quả đo được bằng kỹ thuật nhiễu xạ tia X (XRD: X-ray Diffraction). Theo một phương án của sáng chế, các hạt chế phẩm nhôm oxit theo sáng chế có cấu trúc tinh thể có kích thước thứ nhất được đo theo mặt phẳng 120 XRD và kích thước thứ hai được đo theo mặt phẳng 020 XRD, trong đó tỉ số giữa kích thước thứ hai được đo theo mặt phẳng 020 XRD và kích thước thứ nhất được đo theo mặt phẳng 120 XRD (020:120) là nhỏ hơn 1. Theo phương án được ưu tiên của sáng chế, tỷ số XRD (020:120) nằm trong khoảng từ khoảng 0,6 đến khoảng 0,9.

Quy trình được sử dụng để điều chế chế phẩm nhôm oxit theo sáng chế thường bao gồm quy trình dao động độ pH ở nhiệt độ thấp, trong đó ở bước thứ nhất, ít nhất một hợp chất có tính axit được thêm vào nước đã được làm nóng với lượng đủ để tạo ra huyền phù đặc chứa nước ban đầu có độ pH nhỏ hơn 5. Theo phương án được ưu tiên của sáng chế, hợp chất có tính axit được thêm vào với lượng đủ để tạo ra độ pH nằm trong khoảng từ khoảng 2 đến khoảng 4,5 trong huyền phù đặc ban đầu. Theo phương án được ưu tiên hơn nữa của sáng chế, hợp chất có tính axit được thêm vào với lượng đủ để tạo ra độ pH nằm trong khoảng từ khoảng 2,5 đến khoảng 4,0 trong huyền phù đặc ban đầu.

Ở bước thứ hai, quy trình bao gồm bước thêm một lượng của ít nhất một hợp chất có tính kiềm vào huyền phù đặc ban đầu với lượng đủ để làm tăng độ pH của huyền phù đặc thu được đến giá trị lớn hơn 7 và làm kết tủa nhôm oxit mầm. Theo phương án được ưu tiên của sáng chế, hợp chất có tính kiềm được thêm vào huyền phù đặc ban đầu với lượng đủ để làm tăng độ pH của huyền phù đặc đó đến khoảng từ khoảng 7,5 đến khoảng 10,0. Theo phương án được ưu tiên hơn nữa của sáng chế, hợp chất có tính kiềm được thêm vào với lượng đủ để làm tăng độ pH của huyền phù đặc thu được đến khoảng từ khoảng 8,0 đến khoảng 9,5.

Quy trình kết tủa hai bước sẽ kết thúc chu kỳ hoặc dao động thứ nhất. Sau khi kết thúc chu kỳ hoặc dao động thứ nhất, hợp chất có tính axit lại được thêm vào huyền phù đặc với lượng đủ để làm giảm độ pH của huyền phù đặc này xuống khoảng từ khoảng 2,0 đến khoảng 5,0, tốt hơn là từ khoảng 2,0 đến khoảng 4,5, tốt nhất là từ khoảng 2,5 đến khoảng 4,0. Tiếp theo bước này, thêm ít nhất một hợp chất có tính kiềm với lượng đủ để làm tăng độ pH của huyền phù đặc đến giá trị lớn hơn 7,0, tốt hơn là nằm trong khoảng từ khoảng 7,5 đến khoảng 10, tốt nhất là nằm trong khoảng từ khoảng 8,0 đến khoảng 9,5, và bước này kết thúc chu kỳ hoặc dao động độ pH thứ hai.

Số lần dao động trước dao động độ pH cuối cùng có thể khác nhau tùy thuộc vào tính chất mong muốn của nhôm oxit kết tủa cuối cùng. Theo quy trình theo sáng chế, ít nhất là hai dao động độ pH được thực hiện trước dao động độ pH cuối cùng. Theo phương án được ưu tiên của sáng chế, chuỗi dao động độ pH trước dao động độ pH cuối cùng là hai hoặc nhiều hơn. Theo phương án được ưu tiên hơn của sáng chế, chuỗi dao động độ pH trước dao động độ pH cuối cùng nằm trong khoảng từ khoảng 3 đến khoảng 7 dao động hoặc chu kỳ.

Theo quy trình theo sáng chế, sau số lần dao động mong muốn, dao động độ pH cuối cùng sẽ được thực hiện trong đó hợp chất có tính axit lại được thêm vào để làm giảm độ pH của huyền phù đặc xuống đến giá trị nằm trong khoảng như nêu trên, trong khi hợp chất có tính kiềm được thêm vào với lượng đủ để làm tăng độ pH của huyền phù đặc cuối lên ít nhất là khoảng 9. Theo phương án được ưu tiên của sáng chế, hợp chất có tính kiềm được thêm vào với lượng đủ để làm tăng độ pH của huyền phù đặc cuối lên khoảng từ khoảng 9 đến khoảng 9,5.

Hợp chất có tính axit hữu dụng trong quy trình dao động độ pH theo sáng chế bao gồm, nhưng không giới hạn ở, các hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm axit nitric, axit sulfuric, axit clohydric, nhôm sulfat, nhôm nitrat, nhôm clorua, nhôm clohydrat, và các tổ hợp của chúng. Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, hợp chất có tính axit là nhôm sulfat.

Hợp chất có tính kiềm hữu dụng trong quy trình dao động độ pH theo sáng chế bao gồm, nhưng không giới hạn ở, các hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm natri hydroxit, natri aluminat, nhôm hydroxit, amoni hydroxit hoặc các tổ hợp của chúng.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, hợp chất có tính kiềm là natri aluminat.

Điều kiện nhiệt độ khi thực hiện quy trình dao động độ pH có thể gây ảnh hưởng tới đặc tính của các hạt nhôm oxit cuối cùng. Tốt hơn là thực hiện toàn bộ quy trình ở nhiệt độ thấp. Nói chung, nhiệt độ của các bước phản ứng và trộn của mỗi trong số các dao động độ pH phải nằm trong khoảng từ khoảng 72°C hoặc thấp hơn. Nhiệt độ phù hợp bao gồm từ khoảng 15°C đến khoảng 72°C và các nhiệt độ riêng lẻ và các khoảng nhiệt độ nằm giữa và bao gồm hai điểm đầu mút, ví dụ: từ khoảng 20°C đến khoảng 70°C, từ khoảng 25°C đến khoảng 65°C, từ khoảng 20°C đến khoảng 72°C, từ khoảng 30°C đến khoảng 60°C; và, như đã nêu, các nhiệt độ riêng lẻ nằm giữa 15°C và 72°C, như 15°C, 16°C, 17°C, 18°C, 19°C, 20°C, ..., 69°C, 70°C, 71°C và 72°C, và các khoảng nằm giữa hai trong số các nhiệt độ này. Theo phương án được ưu tiên của sáng chế, nhiệt độ của mỗi dao động độ pH phải nằm trong khoảng từ khoảng 48°C đến khoảng 72°C. Theo phương án được ưu tiên hơn của sáng chế, nhiệt độ của mỗi dao động độ pH nằm trong khoảng từ khoảng 52°C đến khoảng 66°C.

Ngoài việc kiểm soát nhiệt độ và độ pH của các bước bổ sung khác nhau của mỗi dao động trong số các dao động độ pH, cũng ưu tiên kết hợp các thành phần với lượng sao cho có thể tạo ra huyền phù đặc cuối có hàm lượng chất rắn (Al_2O_3) nằm trong khoảng từ khoảng 1,0 đến khoảng 10,0 phần trăm khối lượng, tính theo tổng khối lượng của huyền phù đặc. Các chất rắn kết tủa được thu hồi từ huyền phù đặc cuối này.

Khoảng thời gian trôi qua giữa hai bước bổ sung hợp chất của một chu kỳ hay dao động độ pH phải là khoảng thời gian đủ để cho phép trộn các thành phần của huyền phù đặc một cách thỏa đáng. Theo phương án được ưu tiên của sáng chế, thời gian giữa hai bước bổ sung là khoảng thời gian đủ để tạo ra huyền phù đặc đồng nhất hoặc gần như đồng nhất. Thông thường, khoảng thời gian giữa hai bước bổ sung trong một chu kỳ nằm trong khoảng từ khoảng 1 phút đến khoảng 10 phút.

Sau khi kết thúc các chu kỳ hoặc dao động độ pH như nêu trên, nhôm oxit kết tủa thu được từ dao động cuối cùng có thể được thu hồi từ huyền phù đặc. Có thể sử dụng phương pháp phù hợp bất kỳ mà đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật để tách các chất rắn kết tủa từ huyền phù đặc cuối để thu hồi

chất rắn kết tủa. Các phương pháp này bao gồm bước, tách bằng trọng lực, tách bằng áp suất, tách bằng chân không và có thể bao gồm bước sử dụng các thiết bị như, thiết bị lọc băng tải, thiết bị lọc khung bản và thiết bị lọc chân không kiểu quay.

Nhôm oxit kết tủa lọc được, hay còn gọi là bánh lọc, có thể được rửa bằng nước để loại bỏ tạp chất như các muối natri và muối sulfat. Có thể sử dụng một hoặc nhiều bước rửa để rửa nhôm oxit kết tủa lọc được.

Kết tủa đã được rửa sau đó được làm khô bằng cách sử dụng phương pháp làm khô thông dụng bất kỳ đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này để thu được nhôm oxit kết tủa khô có hàm lượng ẩm nằm trong khoảng từ khoảng 22 đến khoảng 38 phần trăm khối lượng, được xác định thông qua lượng hao hụt khi nung tại 955°C (1750°F). Theo phương án được ưu tiên của sáng chế, nhôm oxit khô có lượng ẩm nằm trong khoảng từ khoảng 25 đến khoảng 36 phần trăm tính theo tổng khối lượng nhôm oxit.

Nhôm oxit kết tủa theo sáng chế bao gồm hệ các hạt nhôm oxit hình cầu hoặc gần như hình cầu được tập hợp một cách bền chắc, tạo nên các huyền phù đặc axit chứa nước có độ nhớt cao, tức là huyền phù đặc có hàm lượng nhôm oxit lớn hơn 20%, độ pH dưới 5, và độ nhớt lớn hơn 500 cp. Nhôm oxit kết tủa theo sáng chế đặc biệt hữu ích trong điều chế vật liệu mang từ đó chế phẩm xúc tác xử lý bằng hydro có nền mang được sản xuất

Để điều chế nền mang chất xúc tác, huyền phù đặc chứa nước của nhôm oxit khô được xử lý bằng tác nhân pepti hóa để pepti hóa nhôm oxit. Tác nhân pepti hóa phù hợp bao gồm, nhưng không bị giới hạn ở, các mono axit mạnh như axit nitric hoặc axit clohydric, các axit hữu cơ như axit formic, axit axetic hoặc axit propionic và các bazơ chứa nước như amoni hydroxit. Nhôm oxit đã được pepti hóa được ép đùn và được làm khô ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ khoảng 100°C đến khoảng 150°C trong khoảng 10 phút đến khoảng 2 giờ.

Chế phẩm ép đùn đã được làm khô sau đó được nung ở nhiệt độ cao nằm trong khoảng từ khoảng 800°C đến khoảng 1100°C trong khoảng 1 giờ đến khoảng 3 giờ để thu được nền mang chất xúc tác cuối cùng. Theo phương án được ưu tiên của sáng chế, sản phẩm ép đùn đã được làm khô được nung ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ khoảng 900°C đến khoảng 1040°C để thu được vật liệu nền mang chất xúc tác cuối cùng.

Nền mang nhôm oxit theo sáng chế có các đặc tính đặc biệt về diện tích bề mặt, thể tích lỗ xốp và sự phân bố thể tích lỗ xốp. Trừ khi có quy định khác trong bản mô tả này, các đặc tính về thể tích lỗ xốp và sự phân bố kích thước lỗ xốp của nền mang nhôm oxit như định nghĩa ở đây được xác định bằng phương pháp đo độ xốp theo phương pháp thấm thủy ngân (Mercury Penetration Porosimetry). Phép đo thủy ngân đối với thể tích lỗ xốp và sự phân bố kích thước lỗ xốp của vật liệu nền mang nhôm oxit được thực hiện bằng cách sử dụng thiết bị đo độ xốp thủy ngân phù hợp bất kỳ có khả năng hoạt động trong khoảng áp suất từ áp suất khí quyển đến khoảng 400 MPa (4000 bar), với góc tiếp xúc $\theta = 140^\circ$, sức căng bề mặt thủy ngân là 0,47 N/m ở nhiệt độ trong phòng.

Nền mang theo sáng chế có sự phân bố thể tích lỗ xốp khác biệt sao cho phần lớn thể tích lỗ xốp của nó là các lỗ xốp có đường kính nằm trong khoảng từ khoảng 200 Å đến khoảng 500 Å. Nói chung, nền mang chất xúc tác nhôm oxit theo sáng chế có sự phân bố thể tích lỗ xốp như sau: tổng thể tích lỗ xốp nằm trong khoảng từ khoảng 0,8 cc/g đến khoảng 1,2 cc/g, với lớn hơn 8% thể tích lỗ xốp, tốt hơn là nằm trong khoảng từ khoảng 0,1 cc/g đến khoảng 0,4 cc/g, là các lỗ xốp có đường kính lớn hơn 350 Å, và bằng hoặc lớn hơn 40% thể tích lỗ xốp, tốt hơn là nằm trong khoảng từ khoảng 0,4 cc/g đến khoảng 0,8 cc/g, là các lỗ xốp có đường kính nằm trong khoảng từ khoảng 200 Å đến khoảng 500 Å, và ít nhất 5% thể tích lỗ xốp, tốt hơn là nằm trong khoảng từ khoảng 0,04 cc/g đến khoảng 0,2 cc/g, là các lỗ xốp có đường kính lớn hơn 1500 Å.

Theo một phương án của sáng chế, khoảng 50% đến khoảng 80% tổng thể tích lỗ xốp của nền mang có các lỗ xốp có đường kính nằm trong khoảng từ khoảng 200 Å đến khoảng 500 Å.

Theo một phương án khác của sáng chế, khoảng 5% đến khoảng 20% tổng thể tích lỗ xốp của nền mang có các lỗ xốp có đường kính lớn hơn 1500 Å.

Theo phương án khác nữa của sáng chế, lớn hơn khoảng 15% tổng thể tích lỗ xốp của nền mang có các lỗ xốp có đường kính lớn hơn 350 Å.

Diện tích bề mặt BET của nền mang nhôm oxit theo sáng chế nằm trong khoảng từ khoảng 80 m²/g đến khoảng 180 m²/g. Theo một phương án được ưu tiên

của sáng chế, diện tích bề mặt BET của nền mang nhôm oxit nằm trong khoảng từ khoảng 100 m²/g đến khoảng 150 m²/g.

Nền mang đã được ép đùn theo sáng chế có thể có các dạng hình học khác nhau, như hình trụ, hình tròn, hình đa thùy đối xứng và/hoặc bất đối xứng, ví dụ, hình ba thùy hoặc hình bốn thùy. Kích thước danh định của chế phẩm ép đùn có thể thay đổi. Đường kính thường nằm trong khoảng từ khoảng 1 đến khoảng 10 mm, chiều dài nằm trong khoảng từ khoảng 1 đến khoảng 30 mm. Theo một phương án của sáng chế, đường kính nằm trong khoảng từ khoảng 1 đến khoảng 3 mm, chiều dài nằm trong khoảng từ khoảng 2 mm đến khoảng 10 mm. Người có kỹ năng trong lĩnh vực chất xúc tác sẽ hiểu rằng các hạt chế phẩm xúc tác được tạo từ nền mang này sẽ có kích thước và hình dạng tương tự với nền mang.

Sự phân bố lỗ xốp đặc đáo của nền mang theo sáng chế khiến chúng đặc biệt phù hợp để điều chế chế phẩm xúc tác có nền mang để sử dụng trong quy trình xử lý bằng hydro. Theo một phương án, sáng chế đề xuất chế phẩm xúc tác cho quy trình xử lý bằng hydro, trong đó chế phẩm này được tạo thành từ các kim loại hoặc các hợp chất tiền chất kim loại có hoạt tính xúc tác của kim loại thuộc nhóm 6, 9, 10 trong Bảng tuần hoàn, và tùy chọn các hợp chất phospho, được mang trên nền mang chất xúc tác nhôm oxit theo sáng chế.

Chất xúc tác theo sáng chế được điều chế bằng cách cho nền mang nhôm oxit tiếp xúc với dung dịch chứa nước của ít nhất một kim loại và/hoặc hợp chất tiền chất kim loại có hoạt tính xúc tác để phân bố đồng đều kim loại mong muốn lên nền mang. Tốt hơn là, kim loại được phân bố đồng đều khắp các lỗ xốp của nền mang. Theo phương án được ưu tiên của sáng chế, chất xúc tác được điều chế bằng cách thấm tẩm nền mang chất xúc tác đến khi chớm ướt bằng dung dịch chứa nước của kim loại và/hoặc hợp chất tiền chất có hoạt tính xúc tác mong muốn.

Kim loại và/hoặc hợp chất tiền chất kim loại có hoạt tính xúc tác hữu dụng trong việc điều chế chế phẩm xúc tác theo sáng chế bao gồm, nhưng không bị giới hạn ở, các kim loại hoặc các hợp chất kim loại được chọn từ nhóm bao gồm nhóm 6 trong Bảng tuần hoàn, nhóm 9 trong Bảng tuần hoàn, nhóm 10 trong Bảng tuần hoàn, và các tổ hợp của chúng. Kim loại thuộc nhóm 6 được ưu tiên bao gồm, nhưng không bị giới hạn ở, molypden và vonfram. Kim loại thuộc nhóm 9 và nhóm 10 được ưu tiên bao

gồm, nhưng không bị giới hạn ở, coban và niken. Với các mục đích của sáng chế, thuật ngữ "Bảng tuần hoàn" được sử dụng trong bản mô tả này chỉ "Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học".

Nồng độ của các kim loại và/hoặc các hợp chất kim loại thuộc nhóm 6 hữu dụng trong việc điều chế chế phẩm xúc tác theo sáng chế thường là lượng đủ để cung cấp kim loại thuộc nhóm 6 mong muốn với lượng nằm trong khoảng từ khoảng 1,0% khối lượng đến khoảng 10% khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ khoảng 2,0% khối lượng đến khoảng 5,0% khối lượng, trong toàn bộ chế phẩm xúc tác. Nồng độ của các kim loại và/hoặc các hợp chất kim loại thuộc nhóm 9 hữu dụng trong việc điều chế chế phẩm xúc tác theo sáng chế thường là lượng đủ để cung cấp kim loại thuộc nhóm 9 mong muốn với lượng nằm trong khoảng từ khoảng 0% khối lượng đến khoảng 5,0% khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ khoảng 0,5% khối lượng đến khoảng 2,0% khối lượng, trong toàn bộ chế phẩm xúc tác. Nồng độ của các kim loại và/hoặc các hợp chất kim loại thuộc nhóm 10 hữu dụng trong việc điều chế chế phẩm xúc tác theo sáng chế thường là lượng đủ để cung cấp kim loại thuộc nhóm 10 mong muốn với lượng nằm trong khoảng từ khoảng 0% khối lượng đến khoảng 5,0% khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ khoảng 0,5% khối lượng đến khoảng 2,0% khối lượng, trong toàn bộ chế phẩm xúc tác.

Theo phương án được ưu tiên của sáng chế, tổ hợp của chất xúc tác niken và molypden được ưu tiên. Theo phương án được ưu tiên hơn của sáng chế, chế phẩm xúc tác thu được chứa nồng độ Mo nằm trong khoảng từ khoảng 3 đến khoảng 10% khối lượng và nồng độ Ni nằm trong khoảng từ khoảng 0,1 đến khoảng 4% khối lượng, % khối lượng này được tính trên toàn bộ chế phẩm xúc tác.

Hợp chất tiền chất kim loại phù hợp của kim loại thuộc nhóm 9 và 10 bao gồm, nhưng không bị giới hạn ở, các muối kim loại như nitrat, axetat và các muối tương tự. Hợp chất tiền chất kim loại phù hợp của kim loại thuộc nhóm 6 bao gồm, nhưng không bị giới hạn ở, amoni molypdat, axit molypdic, molypden trioxit và các hợp chất tương tự.

Các kim loại có hoạt tính xúc tác được đề xuất để sử dụng với nền mang theo sáng chế tốt hơn là được sử dụng dưới dạng oxit và/hoặc sulfua của kim loại. Theo

phương án được ưu tiên của sáng chế, kim loại có hoạt tính xúc tác được sử dụng dưới dạng oxit.

Chế phẩm xúc tác theo sáng chế cũng có thể chứa thành phần phospho. Trong trường hợp này, dung dịch thẩm tẩm cũng có thể chứa hợp chất phospho, ví dụ, axit phosphoric, phosphat và hợp chất tương tự, ngoài các kim loại và/hoặc các hợp chất tiền chất kim loại có hoạt tính xúc tác mong muốn. Nồng độ phospho nằm trong khoảng từ khoảng 0,1 đến khoảng 2,0% khối lượng tính trên tổng chế phẩm xúc tác là phù hợp để sử dụng trong chế phẩm xúc tác theo sáng chế.

Sau khi xử lý nền mang bằng dung dịch chứa nước của các kim loại hoặc các hợp chất tiền chất có hoạt tính xúc tác, chế phẩm xúc tác được làm khô tùy chọn ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ khoảng 100°C đến khoảng 200°C trong khoảng 10 phút đến khoảng 2 giờ. Chế phẩm xúc tác đã được làm khô sau đó được nung ở nhiệt độ và trong một khoảng thời gian đủ để chuyển hóa ít nhất một phần, tốt hơn là tất cả, các thành phần kim loại hoặc tiền chất thành dạng oxit. Theo phương án được ưu tiên của sáng chế, chế phẩm xúc tác được nung ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ khoảng 300°C đến khoảng 600°C trong khoảng 1 giờ đến khoảng 3 giờ.

Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này có thể thấy rõ rằng có thể sử dụng nhiều phương pháp thẩm tẩm khác nhau để mang kim loại có hoạt tính xúc tác trên các nền mang chất xúc tác. Có thể áp dụng nhiều bước thẩm tẩm. Trong phạm vi của sáng chế, các dung dịch thẩm tẩm có thể chứa một hoặc nhiều thành phần hoặc tiền chất sẽ được làm lắng đọng, hoặc một phần của chúng được lắng đọng. Ngoài các kỹ thuật thẩm tẩm, các phương pháp thông dụng khác để đặt kim loại có hoạt tính lên nền mang, ví dụ, nhúng, phun và phương pháp tương tự, có thể được sử dụng. Trong trường hợp có nhiều bước ứng dụng hoặc các bước ứng dụng kết hợp (thẩm tẩm và nhúng), bước làm khô và/hoặc bước nung có thể được thực hiện giữa các bước.

Chế phẩm xúc tác theo sáng chế thể hiện độ ổn định và hoạt tính xúc tác tăng để khử kim loại của nguyên liệu hydrocacbon nặng chứa kim loại trong quy trình xử lý bằng hydro. Nguyên liệu hydrocacbon nặng hữu dụng trong sáng chế có thể thu được từ nguồn hydrocacbon phù hợp bất kỳ, bao gồm, ví dụ, dầu mỏ thô và hydrocacbon cát hắc ín, như dầu nặng được chiết từ cát hắc ín. Nguyên liệu hydrocacbon nặng có thể là thành phần cặn chưng cất chân không hoặc thành phần cặn chưng cất khí quyển của

dầu mỏ thô hoặc hydrocarbon cát hắc ín. Nguyên liệu hydrocarbon nặng cũng có thể bao gồm dầu khí nhẹ và nặng, cũng như dầu mỏ thô, cặn chưng cất chân không và cặn chưng cất khí quyển trộn với dầu khí, cụ thể là dầu khí chưng cất chân không, dầu thô, dầu phiến nham và dầu từ cát hắc ín.

Nguyên liệu hydrocarbon nặng nhìn chung sẽ bao gồm hỗn hợp hydrocarbon có nguồn gốc từ dầu thô hoặc nguyên liệu hydrocarbon cát hắc ín hoặc các nguồn hydrocarbon nặng khác. Một phần, tốt nhất là phần lớn, hydrocarbon nặng của hỗn hợp có nhiệt độ sôi cao hơn khoảng 343°C (650°F). Theo đó, nguyên liệu hydrocarbon nặng được định nghĩa là có khoảng sôi, được xác định bằng quy trình thử nghiệm ASTM D-1160, sao cho ít nhất khoảng 20% khối lượng của nguyên liệu hydrocarbon nặng sôi ở nhiệt độ cao hơn 524°C (975°F). Nguyên liệu hydrocarbon nặng được ưu tiên có khoảng sôi sao cho ít nhất 30% khối lượng sôi ở nhiệt độ cao hơn 524°C (975°F), và tốt nhất là ít nhất 40% khối lượng của nguyên liệu hydrocarbon nặng sôi ở nhiệt độ cao hơn 524°C (975°F).

Trọng lực API của nguyên liệu hydrocarbon nặng có thể nằm trong khoảng từ khoảng 3 đến 20, nhưng, cụ thể hơn, trọng lực API nằm trong khoảng từ khoảng 4 đến 15, và cụ thể hơn nữa là nằm trong khoảng từ 4 đến 11.

Nguyên liệu hydrocarbon nặng có thể có lượng cặn cacbon Conradson, được xác định bằng phương pháp thử nghiệm ASTM D-1160, vượt quá 5 phần trăm khối lượng và, cụ thể hơn, lượng cặn cacbon Conradson nằm trong khoảng từ 8 phần trăm trọng lượng đến 30 phần trăm khối lượng.

Như nêu trên, các kim loại chứa trong nguyên liệu hydrocarbon nặng có thể bao gồm niken hoặc vanadi, hoặc cả hai. Nồng độ niken trong nguyên liệu hydrocarbon nặng có thể vượt quá 10 phần triệu theo khối lượng (ppmw) hoặc có thể vượt quá 30 ppmw. Cụ thể hơn, nồng độ niken trong nguyên liệu hydrocarbon nặng có thể nằm trong khoảng từ 40 ppmw đến 500 ppmw. Nồng độ vanadi trong nguyên liệu hydrocarbon nặng có thể vượt quá 50 ppmw hoặc có thể vượt quá 100 ppmw. Cụ thể hơn, nồng độ vanadi trong nguyên liệu hydrocarbon nặng có thể nằm trong khoảng từ 150 ppmw đến 1500 ppmw.

Chế phẩm xúc tác theo sáng chế cũng hữu dụng trong việc làm giảm lượng lưu huỳnh đồng thời với việc khử kim loại trong quy trình xử lý bằng hydro, trong đó

nguyên liệu hydrocacbon được xử lý chứa cả lưu huỳnh và kim loại. Lượng lưu huỳnh trong nguyên liệu thường cao hơn 0,1% khối lượng và thông thường sẽ cao hơn 1% khối lượng. Lượng nitơ thường cao hơn 500 ppm và thông thường sẽ nằm trong khoảng từ 500 ppm đến 4000 ppm.

Ngoài ra, chế phẩm xúc tác theo sáng chế giúp làm tăng sự chuyển hóa cặn microcacbon (MCR) trong quy trình xử lý bằng hydro. Do đó, phân đoạn hydrocacbon được xử lý bằng hydro thu được sẽ thể hiện lượng MCR giảm so với lượng MCR của nguyên liệu hydrocacbon nặng ban đầu.

Quy trình xử lý bằng hydro sử dụng chế phẩm xúc tác theo sáng chế có thể được thực hiện trong các điều kiện của quy trình xử lý bằng hydro trong thiết bị, nhờ đó đạt được sự tiếp xúc mật thiết của chế phẩm xúc tác với nguyên liệu chứa kim loại đã nêu và khí chứa hydro tự do, để tạo sản phẩm chứa hydrocacbon có lượng kim loại giảm, ví dụ, niken và vanadi, và, tùy chọn, lưu huỳnh. Theo sáng chế, quy trình xử lý bằng hydro có thể được thực hiện bằng cách sử dụng lớp xúc tác cố định. Quy trình xử lý bằng hydro có thể được thực hiện theo quy trình theo mẻ, hoặc theo quy trình liên tục bao gồm một hoặc nhiều lớp xúc tác cố định hoặc trong nhiều bình phản ứng lớp xúc tác cố định song song hoặc nối tiếp.

Các điều kiện điển hình của quy trình xử lý bằng hydro hữu dụng trong sáng chế bao gồm, nhưng không bị giới hạn ở, nhiệt độ nằm trong khoảng từ 300°C đến 450°C, áp suất khí hydro nằm trong khoảng từ 2,5 và đến MPa (nằm trong khoảng từ 25 đến 200 bar), tỷ lệ H₂:dầu nằm trong khoảng từ 150 đến 1500 Nl/l, và vận tốc thể tích (giờ⁻¹) nằm trong khoảng từ 0,1 đến 5. Theo một phương án của sáng chế, điều kiện vận hành của quy trình khử lưu huỳnh trong nguyên liệu hydrocarbon chứa kim loại bao gồm nhiệt độ vùng phản ứng nằm trong khoảng từ 350°C đến 400°C, áp suất nằm trong khoảng từ 10 đến 20 MPa (nằm trong khoảng từ 100 đến 200 bar), và tốc độ cấp liệu hydro nằm trong khoảng từ 300 đến khoảng 1000 lít chuẩn tính theo mỗi lít nguyên liệu dầu.

Để minh họa thêm cho sáng chế và các ưu điểm của sáng chế, các ví dụ cụ thể nêu dưới đây được trình bày nhằm minh họa cho sáng chế được yêu cầu bảo hộ. Tuy nhiên, cần phải hiểu rằng sáng chế không bị giới hạn ở các chi tiết cụ thể được nêu ra trong các ví dụ này.

Tất cả các phần và tỷ lệ phần trăm nêu trong các ví dụ cũng như phần còn lại của bản mô tả này liên quan đến nồng độ hoặc thành phần rắn được xác định theo khối lượng trừ khi có quy định khác. Tuy nhiên, tất cả các phần và tỷ lệ phần trăm nêu trong các ví dụ cũng như phần còn lại của bản mô tả này liên quan đến thành phần khí được xác định theo mol hoặc theo thể tích trừ khi có quy định khác.

Như được sử dụng trong toàn bộ bản mô tả, các phương án đã được mô tả và yêu cầu bảo hộ, dạng số ít bao gồm các dạng số nhiều trừ khi ngữ cảnh quy định khác. Do đó, ví dụ, việc đề cập đến "axit" bao gồm một axit đơn lẻ cũng như hai hoặc nhiều axit khác nhau ở dạng kết hợp, và việc đề cập đến "bazo" bao gồm các hỗn hợp chứa hai hoặc nhiều bazo cũng như một bazo đơn lẻ, và tương tự.

Ngoài ra, bất kỳ khoảng giá trị số nào được nêu trong bản mô tả này hoặc trong các yêu cầu bảo hộ, như các khoảng giá trị số thể hiện một tập hợp cụ thể của các đặc tính, đơn vị đo, điều kiện, trạng thái vật lý hoặc tỷ lệ phần trăm, là nhằm để kết hợp một cách rõ ràng theo đúng nghĩa đen vào bản mô tả này bằng cách viện dẫn hoặc theo cách khác, bất kỳ số nào nằm trong khoảng giá trị này, bao gồm tập con bất kỳ của các số nằm trong khoảng bất kỳ được nêu như vậy. Ví dụ, khi một khoảng giá trị số có giới hạn dưới R_L , và giới hạn trên R_U , được bộc lộ, thì số R bất kỳ nằm trong khoảng giá trị này sẽ được bộc lộ một cách cụ thể. Cụ thể, các số R nằm trong khoảng này sau đây được bộc lộ một cách cụ thể: $R = R_L + k(R_U - R_L)$, trong đó k là một biến số nằm trong khoảng từ 1% đến 100% với lượng gia tăng là 1%, ví dụ, k là 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, ..., 50%, 51%, 52%, ..., 95%, 96%, 97%, 98%, 99% hoặc 100%. Hơn thế nữa, bất kỳ khoảng giá trị số nào được biểu thị bằng hai giá trị R bất kỳ, như được tính ở trên, cũng được bộc lộ một cách cụ thể. Ngoài ra, một khoảng giá trị số được biểu thị bằng hai điểm đầu mút sẽ được hiểu là bao gồm các giá trị điểm đầu mút trừ khi có quy định khác rõ ràng trong bản mô tả này.

Mặc dù sáng chế được mô tả với các phương án cụ thể, nhưng cần phải hiểu rằng các phương án này chỉ đơn thuần là minh họa các nguyên lý và các ứng dụng của sáng chế. Do đó, cần phải hiểu rằng có thể thực hiện nhiều phương án cải biên đối với các phương án minh họa này và có thể có được các cách phối hợp khác mà không tách khỏi phạm vi bảo hộ và ý tưởng của sáng chế, như được xác định bởi các yêu cầu bảo hộ đi kèm.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1

Bổ sung nước vào bình chứa và làm nóng đến nhiệt độ $54,2^{\circ}\text{C}$. Bổ sung dòng dung dịch nước chứa nhôm sulfat (tương đương 7% khối lượng Al_2O_3) vào nước này đồng thời khuấy cho đến khi đạt độ pH là 2,85. Sau đó bổ sung dòng dung dịch nước chứa natri aluminat ("SA", tương đương 23,5% khối lượng Al_2O_3) vào cho đến khi đạt độ pH là 9,49. Ngừng bổ sung SA và để hỗn hợp được già hóa trong khoảng 3 phút để hoàn tất một chu kỳ dao động. Tỷ lệ bổ sung dung dịch nhôm sulfat và dung dịch SA được tiếp tục một cách tương ứng để quay vòng chu kỳ độ pH của dung dịch thêm hai lần nữa, lần lượt giữa 3,4 và 9,3, và giữa 3,5 và 9,3, đồng thời duy trì nhiệt độ ở khoảng 55°C như được mô tả trên Hình 1.

Vào thời điểm cuối của chu kỳ thứ ba, dung dịch nước chứa nhôm sulfat được thêm vào để làm giảm độ pH xuống 3,6. Sau đó thêm dung dịch nước chứa natri aluminat vào để làm tăng độ pH đến khoảng 9,2. Sau đó lọc hỗn hợp nhôm oxit kết tủa để tạo ra bánh lọc. Bánh lọc này được rửa bằng nước trên thiết bị lọc băng tải để loại bỏ natri sulfat còn dư, sau đó được làm khô ở nhiệt độ khoảng 120°C . Bột nhôm oxit khô được dùng để điều chế nền mang chất xúc tác.

Bột nhôm oxit khô được pepti hóa bằng cách trộn với dung dịch nước chứa axit nitric trong thiết bị trộn theo mẻ. Hỗn hợp ướt này được ép đùn qua các nút có đường kính lỗ danh định là 1,3 mm. Các hạt nền mang đã được ép đùn được làm khô ở 120°C , sau đó nung ở 980°C .

Điều chế dung dịch kim loại bằng cách pha loãng axit phosphoric với nước, có khuấy trộn. Dung dịch pha loãng này được làm nóng đến 90°C trước khi thêm từ từ molypden trioxit vào. Sau khi thêm toàn bộ molypden vào, nấu dung dịch thu được ở 90°C trong 1 giờ. Thêm nước vào để pha loãng dung dịch này và để nguội xuống nhiệt độ thấp hơn 65°C . Sau đó thêm dung dịch niken nitrat 13% vào để tạo ra dung dịch kim loại cuối.

Nền mang đã được nung được thấm tẩm dung dịch kim loại đến khi chớm ướt. Nền đã được thấm tẩm được nung ở 510°C để tạo ra chất xúc tác thành phẩm, gọi là "Chất xúc tác A". Chất xúc tác A có lượng kim loại có hoạt tính danh định là Mo 5% khối lượng và Ni 0,25% khối lượng. Chất xúc tác này có tổng thể tích lỗ xốp được đo

bằng phương pháp xâm nhập Hg là 0,89 cc/g, thể tích lỗ xốp có kích thước trung bình được đo bằng phương pháp giải hấp N₂ là 0,68 cc/g và diện tích bề mặt được đo bằng phương pháp hấp thụ N₂ là 139 m²/g.

Ví dụ so sánh 1

Điều chế nhôm oxit bằng phương pháp đồng kết tủa, bằng cách trộn dòng dung dịch nước chứa nhôm sulfat với dòng dung dịch nước chứa natri aluminat. Sau khoảng thời gian ổn định độ pH ban đầu, tỉ lệ bổ sung của hai dòng dung dịch này được điều chỉnh để duy trì độ pH của huyền phù đặc nằm trong khoảng từ 7 đến 8. Vào thời điểm cuối của quy trình kết tủa, độ pH được làm tăng lên cao hơn 9. Sau đó lọc hỗn hợp nhôm oxit kết tủa và rửa bằng nước trên thiết bị lọc băng tải để loại bỏ natri sulfat còn dư. Làm khô bánh lọc. Bột nhôm oxit khô được dùng để điều chế nền mang chất xúc tác.

Bột nhôm oxit khô được pepti hóa bằng cách trộn với dung dịch nước chứa axit nitric trong thiết bị trộn theo mẻ. Hỗn hợp ướt này được ép đùn qua các nút có đường kính lỗ danh định là 1,3 mm để tạo ra các hạt hình cầu. Các hạt nền mang đã được ép đùn được làm khô ở 120°C, sau đó được nung ở 1040°C để tạo nền mang nhôm oxit.

Điều chế dung dịch kim loại bằng cách pha loãng axit phosphoric với nước, có khuấy trộn. Dung dịch pha loãng này được làm nóng đến 90°C trước khi thêm từ từ molybden trioxit vào. Sau khi thêm toàn bộ molybden vào, nấu dung dịch thu được ở 90°C trong 1 giờ. Thêm nước vào để pha loãng dung dịch này và để nguội xuống nhiệt độ thấp hơn 65°C. Sau đó thêm dung dịch niken nitrat 13% vào để tạo dung dịch kim loại cuối.

Nền mang đã được ép đùn được thấm tẩm dung dịch kim loại đến khi chớm ướt. Nền mang đã được thấm tẩm được nung ở 510°C để tạo chất xúc tác thành phẩm, gọi là "Chất xúc tác B". Chất xúc tác B có lượng kim loại có hoạt tính danh định là Mo 5% khối lượng và Ni 0,25% khối lượng. Chất xúc tác có tổng thể tích lỗ xốp được đo bằng phương pháp xâm nhập Hg là 0,76 cc/g, thể tích lỗ xốp có kích thước trung bình được đo bằng phương pháp giải hấp N₂ là 0,52 cc/g và diện tích bề mặt được đo bằng phương pháp hấp thụ N₂ là 107 m²/g.

Ví dụ 2

Hiệu suất của Chất xúc tác A và Chất xúc tác B được điều chế lần lượt ở Ví dụ 1 và Ví dụ so sánh 1, được đánh giá như sau: Các hạt chất xúc tác được nạp vào thiết bị phản ứng dòng chảy đều. Nguyên liệu cấp bao gồm cặn chưng cất khí quyển và hydro. Cặn này có hàm lượng kim loại là V 362 ppm và Ni 71 ppm và hàm lượng lưu huỳnh là 4,6% khối lượng. Nhiệt độ của thiết bị phản ứng được duy trì ở khoảng 378,3°C (713°F) và vận tốc thể tích trung bình theo giờ là 0,75 L/(L.giờ). Kết quả so sánh sự chuyển hóa kim loại và lưu huỳnh được thể hiện trong bảng dưới đây. Kết quả này được thể hiện cho các mẫu sản phẩm ở dạng lỏng, thu được tại ba giá trị thời điểm có dòng khác nhau (209, 401 và 617 giờ).

Bảng

	Chuyển hóa vanadi, %			Chuyển hóa niken, %			Chuyển hóa lưu huỳnh, %			Chuyển hóa MCR, %		
	209	401	617	209	401	617	209	401	617	209	401	617
Giờ												
Chất xúc tác												
A	68,7	67,4	65,7	51,0	51,3	50,6	40,8	41,2	43,1	26,4	26,8	29,3
B	65,5	64,2	63,5	45,5	45,6	49,0	35,8	33,5	36,2	22,7	23,9	23,6

Theo bảng nêu trên, Chất xúc tác A, được điều chế bằng cách sử dụng nhôm oxit được tạo ra bằng quy trình dao động độ pH ở nhiệt độ thấp theo sáng chế, đã thể hiện hoạt tính xúc tác khử kim loại và khử lưu huỳnh được tăng cường so với hiệu suất của Chất xúc tác B. Chất xúc tác A cũng thể hiện mức chuyển hóa MCR tăng so với Chất xúc tác B.

Bản mô tả sáng chế và các nguyên lý của nó cung cấp cơ sở cho các phương án thay thế khác nhau, bao gồm, ví dụ, các phương án được nêu trong các đoạn được liệt kê dưới đây:

1. Chế phẩm xúc tác có độ ổn định và hoạt tính được tăng cường trong quy trình khử kim loại của hydrocacbon nặng bằng hydro, chế phẩm xúc tác này chứa:

(a) nền mang mà chứa nhôm oxit kết tủa có hạt dạng hình cầu hoặc gần như hình cầu; và

(b) ít nhất một chất xúc tác được chọn từ nhóm bao gồm kim loại thuộc nhóm 6 trong Bảng tuần hoàn, kim loại thuộc nhóm 9 trong Bảng tuần hoàn, kim loại thuộc nhóm 10 trong Bảng tuần hoàn, phospho và các tổ hợp của chúng;

trong đó nền mang này có tổng thể tích lỗ xốp nằm trong khoảng từ khoảng 0,8 cc/g đến khoảng 1,2 cc/g, với lớn hơn 8% tổng thể tích lỗ xốp là các lỗ xốp có đường kính lớn hơn 350 Å, và bằng hoặc lớn hơn 40% tổng thể tích là các lỗ xốp có đường kính nằm trong khoảng từ khoảng 200 Å đến khoảng 500 Å và ít nhất 5% tổng thể tích là các lỗ xốp có đường kính lớn hơn 1500 Å.

2. Chế phẩm xúc tác theo đoạn 1, trong đó ít nhất một chất xúc tác được chọn từ nhóm bao gồm coban, niken, molypden, phospho và tổ hợp của chúng.

3. Chế phẩm xúc tác theo đoạn 1, trong đó tổng thể tích lỗ xốp của nền mang nằm trong khoảng từ khoảng 0,04 cc/g đến khoảng 0,2 cc/g là các lỗ xốp có đường kính lớn hơn 350 Å.

4. Chế phẩm xúc tác theo đoạn 1, trong đó tổng thể tích lỗ xốp của nền mang nằm trong khoảng từ khoảng 0,4 cc/g đến khoảng 0,8 cc/g là các lỗ xốp có đường kính nằm trong khoảng từ khoảng 200 Å đến khoảng 500 Å.

5. Chế phẩm xúc tác theo đoạn 1, trong đó tổng thể tích lỗ xốp của nền mang nằm trong khoảng từ khoảng 0,04 cc/g đến khoảng 0,2 cc/g là các lỗ xốp có đường kính lớn hơn 1500 Å.

6. Chế phẩm xúc tác theo đoạn 1, trong đó nhôm oxit kết tủa chứa trong nền mang được điều chế bằng cách bổ sung hợp chất có tính axit vào nước với lượng đủ để tạo ra huyền phù đặc chứa nước ban đầu có độ pH nhỏ hơn 5;

(b) bổ sung hợp chất có tính kiềm vào huyền phù đặc ban đầu với lượng đủ để tạo ra huyền phù đặc thứ hai có độ pH lớn hơn 7 để làm kết tủa mầm kết tinh nhôm oxit;

(c) lặp lại các bước từ (a) đến (b) thêm ít nhất một lần nữa để tạo ra huyền phù đặc chứa nhôm oxit có độ pH lớn hơn 7;

(d) bổ sung hợp chất có tính axit vào huyền phù đặc chứa nhôm oxit ở bước (c) với lượng đủ để tạo ra huyền phù nhôm oxit đặc có độ pH nhỏ hơn 5;

(e) bổ sung hợp chất có tính kiềm vào huyền phù nhôm oxit đặc ở bước (d) với lượng đủ để tạo ra huyền phù nhôm oxit đặc cuối có độ pH ít nhất là khoảng 9; và

(f) thu hồi nhôm oxit kết tủa từ huyền phù nhôm oxit đặc cuối;

trong đó, nhiệt độ ở các bước (a) – (e) được duy trì nằm trong khoảng từ khoảng 15°C đến khoảng 72°C.

7. Chế phẩm xúc tác theo đoạn 1, trong đó nhôm oxit kết tủa có tổng thể tích lỗ xốp nitơ lớn hơn 0,9 cc/g và diện tích bề mặt BET nằm trong khoảng từ khoảng 80 đến khoảng 180 m²/g.

8. Chế phẩm xúc tác theo đoạn 1, trong đó các hạt nhôm oxit kết tủa có cấu trúc tinh thể có kích thước thứ nhất được đo theo mặt phẳng 120 XRD và kích thước thứ hai được đo theo mặt phẳng 020 XRD, trong đó tỉ số giữa kích thước thứ hai và kích thước thứ nhất là nhỏ hơn 1,0.

9. Chế phẩm xúc tác theo đoạn 6, trong đó nền mang được điều chế bằng cách:

(g) làm khô nhôm oxit kết tủa ở bước (f);

(h) pepti hóa nhôm oxit đã được làm khô;

(i) ép đùn nhôm oxit đã được pepti hóa; và

(j) nung chế phẩm ép đùn ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ khoảng 700°C đến khoảng 1060°C để thu được các hạt nền mang.

10. Chế phẩm xúc tác theo đoạn 6, trong đó nhiệt độ ở các bước (a) – (e) được duy trì nằm trong khoảng từ khoảng 48°C đến khoảng 68°C.

11. Chế phẩm xúc tác theo đoạn 6, trong đó hợp chất có tính axit được chọn từ nhóm bao gồm nhôm sulfat, nhôm nitrat, amoni sulfat, nhôm clohydrol và các tổ hợp của chúng.

12. Chế phẩm xúc tác theo đoạn 11, trong đó hợp chất có tính axit là nhôm sulfat.

13. Chế phẩm xúc tác theo đoạn 6, trong đó hợp chất có tính kiềm được chọn từ nhóm bao gồm natri aluminat, nhôm hydroxit, natri hydroxit, amoni hydroxit và các tổ hợp của chúng.

14. Chế phẩm xúc tác theo đoạn 13, trong đó hợp chất có tính kiềm là natri aluminat.

15. Chế phẩm xúc tác theo đoạn 6, trong đó độ pH của huyền phù đặc ban đầu ở bước (a) nằm trong khoảng từ khoảng 2,0 đến khoảng 4,5.

16. Chế phẩm xúc tác theo đoạn 6, trong đó độ pH của huyền phù đặc thứ hai ở bước (b) và huyền phù đặc chứa nhôm oxit ở bước (c) nằm trong khoảng từ khoảng 7,5 đến khoảng 10.
17. Chế phẩm xúc tác theo đoạn 6, trong đó độ pH của huyền phù nhôm oxit đặc ở bước (d) nằm trong khoảng từ khoảng 2,0 đến khoảng 4,5.
18. Chế phẩm xúc tác theo đoạn 6, trong đó độ pH của huyền phù nhôm oxit đặc cuối ở bước (e) nằm trong khoảng từ khoảng 9 đến khoảng 9,5.
19. Quy trình xử lý bằng hydro phân đoạn hydrocacbon nặng chứa kim loại để loại bỏ kim loại, trong đó quy trình này bao gồm bước cho phân đoạn hydrocacbon nặng chứa kim loại này và tùy ý lưu huỳnh tiếp xúc với chế phẩm xúc tác theo đoạn 1 trong các điều kiện của quy trình xử lý bằng hydro và bước làm giảm hàm lượng kim loại trong phân đoạn hydrocacbon nặng.
20. Quy trình theo đoạn 19, trong đó phân đoạn hydrocacbon nặng được cho tiếp xúc với chế phẩm xúc tác ở nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ khoảng 300°C đến khoảng 450°C, áp suất khí hydro nằm trong khoảng từ khoảng 2,5 đến khoảng 20 MPa (từ khoảng 25 đến khoảng 200 bar), tỉ lệ H₂:dầu nằm trong khoảng từ khoảng 150 đến khoảng 1500 Nl/l và vận tốc thể tích nằm trong khoảng từ khoảng 0,1 đến 5 giờ⁻¹.
21. Quy trình theo đoạn 19, trong đó phân đoạn hydrocacbon nặng chứa kim loại được chọn từ nhóm bao gồm niken, vanadi và các tổ hợp của chúng.
22. Quy trình theo đoạn 19, trong đó phân đoạn hydrocacbon nặng chứa lưu huỳnh, và hàm lượng lưu huỳnh được làm giảm đồng thời với việc làm giảm kim loại.
23. Quy trình theo đoạn 19, trong đó phân đoạn hydrocacbon nặng chứa lượng cặn microcacbon (MCR), và lượng MCR trong phân đoạn hydrocacbon nặng được làm giảm.
24. Quy trình làm giảm lượng cặn microcacbon (MCR) của nguyên liệu hydrocacbon nặng, quy trình này bao gồm bước cho nguyên liệu hydrocacbon nặng có lượng MCR tiếp xúc với chế phẩm xúc tác theo đoạn 1 trong các điều kiện của quy trình xử lý bằng hydro và bước tạo ra phân đoạn hydrocacbon đã được xử lý bằng hydro có lượng MCR giảm so với lượng MCR của nguyên liệu hydrocacbon nặng.

25. Quy trình theo đoạn 24, trong đó phân đoạn hydrocacbon nặng được cho tiếp xúc với chế phẩm xúc tác ở nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ khoảng 300°C đến khoảng 450°C, áp suất khí hydro nằm trong khoảng từ khoảng 2,5 đến khoảng 20 MPa (từ khoảng 25 đến khoảng 200 bar), tỉ lệ H₂:dầu nằm trong khoảng từ khoảng 150 đến khoảng 1.500 N1/1 và vận tốc thể tích nằm trong khoảng từ khoảng 0,1 đến 5 giờ⁻¹.

26. Quy trình theo đoạn 23, trong đó nguyên liệu hydrocacbon nặng chứa kim loại được chọn từ nhóm bao gồm niken, vanadi và các tổ hợp của chúng và trong đó phân đoạn hydrocacbon đã được xử lý bằng hydro có hàm lượng kim loại giảm so với nguyên liệu hydrocacbon nặng.

27. Quy trình theo đoạn 25, trong đó nguyên liệu hydrocacbon nặng chứa lưu huỳnh, và trong đó phân đoạn hydrocacbon đã được xử lý bằng hydro có hàm lượng lưu huỳnh giảm so với nguyên liệu hydrocacbon nặng.

28. Chế phẩm xúc tác theo đoạn 1, trong đó các đặc tính về thể tích lỗ xốp và phân bố kích thước lỗ xốp của nền mang được xác định bằng cách đo độ xốp theo phương pháp thấm thủy ngân bằng thiết bị đo độ xốp thủy ngân ở khoảng áp suất từ khoảng áp suất khí quyển đến khoảng 400 MPa (4000 bar), với góc tiếp xúc $\theta = 140^\circ$ và sức căng bề mặt thủy ngân là 0,47 N/m ở 25°C.

29. Nền mang nhôm oxit dùng cho chế phẩm xúc tác cho quá trình chuyển hóa hydro có độ ổn định và hoạt tính được tăng cường trong quy trình khử kim loại của hydrocacbon nặng bằng hydro, nhôm oxit này có hạt dạng hình cầu hoặc gần như hình cầu có tổng thể tích lỗ xốp nằm trong khoảng từ khoảng 0,9 cc/g đến khoảng 1,2 cc/g, diện tích bề mặt nằm trong khoảng từ khoảng 250 m²/g đến khoảng 500 m²/g và cấu trúc tinh thể có kích thước thứ nhất được đo theo mặt phẳng 120 XRD và kích thước thứ hai được đo theo mặt phẳng 020 XRD, trong đó tỉ số giữa kích thước thứ hai và kích thước thứ nhất là nhỏ hơn 1,0.

30. Nhôm oxit theo đoạn 29 được điều chế bằng cách:

(a) tạo ra huyền phù đặc chứa nước bằng cách bổ sung hợp chất có tính axit vào nước với lượng đủ để tạo ra huyền phù đặc chứa nước ban đầu có độ pH nhỏ hơn 5;

(b) bổ sung hợp chất có tính kiềm vào huyền phù đặc ban đầu với lượng đủ để tạo ra huyền phù đặc thứ hai có độ pH lớn hơn 7 để làm kết tủa mầm kết tinh nhôm oxit;

(c) lặp lại các bước từ (a) đến (b) thêm ít nhất một lần nữa để tạo ra huyền phù đặc chứa nhôm oxit có độ pH lớn hơn 7;

(d) bổ sung hợp chất có tính axit vào huyền phù đặc chứa nhôm oxit ở bước (c) với lượng đủ để tạo ra huyền phù nhôm oxit đặc có độ pH nhỏ hơn 5;

(e) bổ sung hợp chất có tính kiềm vào huyền phù nhôm oxit đặc ở bước (d) với lượng đủ để tạo ra huyền phù nhôm oxit đặc cuối có độ pH ít nhất là khoảng 9; và

(f) thu hồi nhôm oxit kết tủa từ huyền phù nhôm oxit đặc cuối;

trong đó, nhiệt độ ở các bước (a) – (e) được duy trì nằm trong khoảng từ khoảng 15°C đến khoảng 72°C.

31. Nhôm oxit theo đoạn 30, trong đó hợp chất có tính axit được chọn từ nhóm bao gồm nhôm sulfat, nhôm nitrat, amoni sulfat, nhôm clohydrol và các tổ hợp của chúng.

32. Nhôm oxit theo đoạn 31, trong đó hợp chất có tính axit là nhôm sulfat.

33. Nhôm oxit theo đoạn 30, trong đó hợp chất có tính kiềm được chọn từ nhóm bao gồm natri aluminat, nhôm hydroxit, natri hydroxit, amoni hydroxit và các tổ hợp của chúng.

34. Nhôm oxit theo đoạn 33, trong đó hợp chất có tính kiềm là natri aluminat.

35. Nhôm oxit theo đoạn 30, trong đó độ pH của huyền phù đặc ban đầu nằm trong khoảng từ khoảng 2,0 đến khoảng 4,5.

36. Nhôm oxit theo đoạn 30, trong đó độ pH của huyền phù đặc thứ hai và huyền phù đặc chứa nhôm oxit ở bước (c) nằm trong khoảng từ khoảng 7,5 đến khoảng 10.

37. Nhôm oxit theo đoạn 30, trong đó độ pH của huyền phù nhôm oxit đặc ở bước (d) nằm trong khoảng từ khoảng 2,0 đến khoảng 4,5.

38. Nhôm oxit theo đoạn 30, trong đó độ pH của huyền phù nhôm oxit đặc cuối ở bước (e) nằm trong khoảng từ khoảng 9 đến khoảng 9,5.

39. Nền mang chất xúc tác chứa nhôm oxit theo đoạn 29, trong đó nền mang này có tổng thể tích lỗ xốp nằm trong khoảng từ khoảng 0,8 cc/g đến khoảng 1,2 cc/g, với lớn hơn 8% tổng thể tích lỗ xốp là các lỗ xốp có đường kính lớn hơn 350 Å, và bằng hoặc lớn hơn 40% tổng thể tích lỗ xốp là các lỗ xốp có đường kính nằm trong khoảng từ

khoảng 200 Å đến khoảng 500 Å và ít nhất 5% tổng thể tích lỗ xốp là các lỗ xốp có đường kính lớn hơn 1500 Å.

40. Nền mang chất xúc tác chứa nhôm oxit theo đoạn 30, trong đó nền mang này có tổng thể tích lỗ xốp nằm trong khoảng từ khoảng 0,8 cc/g đến khoảng 1,2 cc/g, với lớn hơn 8% tổng thể tích lỗ xốp là các lỗ xốp có đường kính lớn hơn 350 Å, và bằng hoặc lớn hơn 40% tổng thể tích lỗ xốp là các lỗ xốp có đường kính nằm trong khoảng từ khoảng 200 Å đến khoảng 500 Å và ít nhất 5% tổng thể tích lỗ xốp là các lỗ xốp có đường kính lớn hơn 1500 Å.

41. Quy trình điều chế chế phẩm nhôm oxit kết tủa, quy trình này bao gồm các bước:

(a) tạo ra huyền phù đặc chứa nước bằng cách bổ sung hợp chất có tính axit vào nước với lượng đủ để tạo ra huyền phù đặc chứa nước ban đầu có độ pH nhỏ hơn 5;

(b) bổ sung hợp chất có tính kiềm vào huyền phù đặc ban đầu với lượng đủ để tạo ra huyền phù đặc thứ hai có độ pH lớn hơn 7 để làm kết tủa mầm kết tinh nhôm oxit;

(c) lặp lại các bước từ (a) đến (b) thêm ít nhất một lần nữa để tạo ra huyền phù đặc chứa nhôm oxit có độ pH lớn hơn 7;

(d) bổ sung hợp chất có tính axit vào huyền phù đặc chứa nhôm oxit ở bước (c) với lượng đủ để tạo ra huyền phù nhôm oxit đặc có độ pH nhỏ hơn 5;

(e) bổ sung hợp chất có tính kiềm vào huyền phù nhôm oxit đặc ở bước (d) với lượng đủ để tạo ra huyền phù nhôm oxit đặc cuối có độ pH ít nhất là khoảng 9; và

(f) thu hồi nhôm oxit kết tủa từ huyền phù nhôm oxit đặc cuối;

trong đó, nhiệt độ ở các bước (a) – (e) được duy trì nằm trong khoảng từ khoảng 15°C đến khoảng 72°C.

42. Quy trình theo đoạn 41, trong đó nhiệt độ ở các bước (a) – (e) được duy trì nằm trong khoảng từ khoảng 48°C đến khoảng 68°C.

43. Quy trình theo đoạn 41, trong đó hợp chất có tính axit được chọn từ nhóm bao gồm nhôm sulfat, nhôm nitrat, amoni sulfat, nhôm clohydrol và các tổ hợp của chúng.

44. Quy trình theo đoạn 43, trong đó hợp chất có tính axit là nhôm sulfat.

45. Quy trình theo đoạn 41, trong đó hợp chất có tính kiềm được chọn từ nhóm bao gồm natri aluminat, nhôm hydroxit, natri hydroxit, amoni hydroxit và các tổ hợp của chúng.

46. Quy trình theo đoạn 45, trong đó hợp chất có tính kiềm là natri aluminat.

47. Quy trình theo đoạn 41, trong đó độ pH của huyền phù đặc ban đầu nằm trong khoảng từ khoảng 2,0 đến khoảng 4,5.

48. Quy trình theo đoạn 41, trong đó độ pH của huyền phù đặc thứ hai và huyền phù đặc chứa nhôm oxit ở bước (c) nằm trong khoảng từ khoảng 7,5 đến khoảng 10.

49. Quy trình theo đoạn 41, trong đó độ pH của huyền phù nhôm oxit đặc ở bước (d) nằm trong khoảng từ khoảng 2,0 đến khoảng 4,5.

50. Quy trình theo đoạn 41, trong đó độ pH của huyền phù nhôm oxit đặc cuối ở bước (e) nằm trong khoảng từ khoảng 9 đến khoảng 9,5.

51. Chế phẩm xúc tác có độ ổn định và hoạt tính được tăng cường trong quy trình khử kim loại của hydrocacbon nặng bằng hydro, chế phẩm xúc tác này chứa:

(a) nền mang chứa nhôm oxit kết tủa có hạt dạng hình cầu hoặc gần như hình cầu; và

(b) ít nhất một chất xúc tác được chọn từ nhóm bao gồm kim loại thuộc nhóm 6 trong Bảng tuần hoàn, kim loại thuộc nhóm 9 trong Bảng tuần hoàn, kim loại thuộc nhóm 10 trong Bảng tuần hoàn, phospho và các tổ hợp của chúng;

trong đó nền mang này có tổng thể tích lỗ xốp nằm trong khoảng từ khoảng 0,8 cc/g đến khoảng 1,2 cc/g, với lớn hơn 8% tổng thể tích lỗ xốp là các lỗ xốp có đường kính lớn hơn 350 Å, và bằng hoặc lớn hơn 40% tổng thể tích lỗ xốp là các lỗ xốp có đường kính nằm trong khoảng từ khoảng 200 Å đến khoảng 500 Å và ít nhất 5% tổng thể tích lỗ xốp là các lỗ xốp có đường kính lớn hơn 1500 Å.

52. Chế phẩm xúc tác theo đoạn 51, trong đó ít nhất một chất xúc tác được chọn từ nhóm bao gồm coban, niken, molypden, phospho và tổ hợp của chúng.

53. Chế phẩm xúc tác theo đoạn 51, trong đó phân bố kích thước lỗ xốp được chọn từ nhóm bao gồm tổng thể tích lỗ xốp của nền mang nằm trong khoảng từ khoảng 0,04 cc/g đến khoảng 0,2 cc/g là các lỗ xốp có đường kính lớn hơn 350 Å; tổng thể tích lỗ xốp của nền mang nằm trong khoảng từ khoảng 0,4 cc/g đến khoảng 0,8 cc/g là

các lỗ xốp có đường kính nằm trong khoảng từ khoảng 200 Å đến khoảng 500 Å; tổng thể tích lỗ xốp của nền mang nằm trong khoảng từ khoảng 0,04 cc/g đến khoảng 0,2 cc/g là các lỗ xốp có đường kính lớn hơn 1500 Å; và các tổ hợp của chúng.

54. Chế phẩm xúc tác theo đoạn 51, trong đó: (i) nhôm oxit kết tủa có tổng thể tích lỗ xốp nitơ lớn hơn 0,9 cc/g và diện tích bề mặt BET nằm trong khoảng từ khoảng 80 đến khoảng 180 m²/g; hoặc (ii) các hạt nhôm oxit kết tủa có cấu trúc tinh thể có kích thước thứ nhất được đo theo mặt phẳng 120 XRD và kích thước thứ hai được đo theo mặt phẳng 020 XRD, trong đó tỉ số giữa kích thước thứ hai và kích thước thứ nhất là nhỏ hơn 1,0; hoặc (iii) cả (i) và (ii).

55. Chế phẩm xúc tác theo đoạn 51, trong đó nhôm oxit kết tủa chứa trong nền mang được điều chế bằng cách:

- (a) tạo ra huyền phù đặc chứa nước bằng cách bổ sung hợp chất có tính axit vào nước với lượng đủ để tạo ra huyền phù đặc chứa nước ban đầu có độ pH nhỏ hơn 5;
- (b) bổ sung hợp chất có tính kiềm vào huyền phù đặc ban đầu với lượng đủ để tạo ra huyền phù đặc thứ hai có độ pH lớn hơn 7 để làm kết tủa mầm kết tinh nhôm oxit;
- (c) lặp lại các bước từ (a) đến (b) thêm ít nhất một lần nữa để tạo ra huyền phù đặc chứa nhôm oxit có độ pH lớn hơn 7;
- (d) bổ sung hợp chất có tính axit vào huyền phù đặc chứa nhôm oxit ở bước (c) với lượng đủ để tạo ra huyền phù nhôm oxit đặc có độ pH nhỏ hơn 5;
- (e) bổ sung hợp chất có tính kiềm vào huyền phù nhôm oxit đặc ở bước (d) với lượng đủ để tạo ra huyền phù nhôm oxit đặc cuối có độ pH ít nhất là khoảng 9; và
- (f) thu hồi nhôm oxit kết tủa từ huyền phù nhôm oxit đặc cuối;

trong đó, nhiệt độ ở các bước (a) – (e) được duy trì nằm trong khoảng từ khoảng 15°C đến khoảng 72°C.

56. Chế phẩm xúc tác theo đoạn 55, trong đó nền mang được điều chế bằng cách:

- (g) làm khô nhôm oxit kết tủa ở bước (f);
- (h) pepti hóa nhôm oxit đã được làm khô;
- (i) ép đùn nhôm oxit đã được pepti hóa; và

(j) nung chế phẩm ép đùn ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ khoảng 700°C đến khoảng 1060°C để thu được các hạt nền mang.

57. Chế phẩm xúc tác theo đoạn 55, trong đó nhiệt độ ở các bước (a) – (e) được duy trì nằm trong khoảng từ khoảng 48°C đến khoảng 68°C.

58. Chế phẩm xúc tác theo đoạn 54, trong đó độ pH ở ít nhất một trong số các bước (a), (b), (c), (d) và (e) được kiểm soát như sau:

(a) độ pH của huyền phù đặc ban đầu nằm trong khoảng từ khoảng 2,0 đến khoảng 4,5;

(b) độ pH của huyền phù đặc thứ hai nằm trong khoảng từ khoảng 7,5 đến khoảng 10;

(c) độ pH của huyền phù đặc chứa nhôm oxit ở bước (c) nằm trong khoảng từ khoảng 7,5 đến khoảng 10;

(d) độ pH của huyền phù nhôm oxit đặc ở bước (d) nằm trong khoảng từ khoảng 2,0 đến khoảng 4,5; và

(e) độ pH của huyền phù nhôm oxit đặc cuối ở bước (e) nằm trong khoảng từ khoảng 9 đến khoảng 9,5.

59. Quy trình xử lý bằng hydro phân đoạn hydrocacbon nặng chứa thành phần được chọn từ nhóm bao gồm kim loại, lưu huỳnh, cặn microcacbon và các hỗn hợp của chúng, trong đó quy trình này bao gồm bước cho phân đoạn hydrocacbon nặng tiếp xúc với chế phẩm xúc tác theo đoạn 1 trong các điều kiện của quy trình xử lý bằng hydro và bước làm giảm lượng của thành phần được chọn từ nhóm bao gồm kim loại, lưu huỳnh và cặn microcacbon trong phân đoạn hydrocacbon nặng so với lượng có mặt ban đầu.

60. Nền mang nhôm oxit dùng cho chế phẩm xúc tác cho quá trình chuyển hóa hydro có độ ổn định và hoạt tính được tăng cường trong quy trình khử kim loại của hydrocacbon nặng bằng hydro, nhôm oxit này có hạt dạng hình cầu hoặc gần như hình cầu có tổng thể tích lỗ xốp nằm trong khoảng từ khoảng 0,9 cc/g đến khoảng 1,2 cc/g, diện tích bề mặt nằm trong khoảng từ khoảng 250 m²/g đến khoảng 500 m²/g và cấu trúc tinh thể có kích thước thứ nhất được đo theo mặt phẳng 120 XRD và kích thước thứ hai được đo theo mặt phẳng 020 XRD, trong đó tỉ số giữa kích thước thứ hai và kích thước thứ nhất là nhỏ hơn 1,0.

61. Nền mang chất xúc tác theo đoạn 60, có tổng thể tích lỗ xốp nằm trong khoảng từ khoảng 0,8 cc/g đến khoảng 1,2 cc/g, với lớn hơn 8% tổng thể tích lỗ xốp là các lỗ xốp có đường kính lớn hơn 350 Å, và bằng hoặc lớn hơn 40% tổng thể tích lỗ xốp là các lỗ xốp có đường kính nằm trong khoảng từ khoảng 200 Å đến khoảng 500 Å và ít nhất 5% tổng thể tích lỗ xốp là các lỗ xốp có đường kính lớn hơn 1500 Å.

62. Quy trình điều chế chế phẩm nhôm oxit kết tủa thích hợp để dùng làm nền mang chất xúc tác như được xác định trong đoạn 51 hoặc đoạn 60, quy trình này bao gồm các bước:

- (a) tạo ra huyền phù đặc chứa nước bằng cách bổ sung hợp chất có tính axit vào nước với lượng đủ để tạo ra huyền phù đặc chứa nước ban đầu có độ pH nhỏ hơn 5;
- (b) bổ sung hợp chất có tính kiềm vào huyền phù đặc ban đầu với lượng đủ để tạo ra huyền phù đặc thứ hai có độ pH lớn hơn 7 để làm kết tủa mầm kết tinh nhôm oxit;
- (c) lặp lại các bước từ (a) đến (b) thêm ít nhất một lần nữa để tạo ra huyền phù đặc chứa nhôm oxit có độ pH lớn hơn 7;
- (d) bổ sung hợp chất có tính axit vào huyền phù đặc chứa nhôm oxit ở bước (c) với lượng đủ để tạo ra huyền phù nhôm oxit đặc có độ pH nhỏ hơn 5;
- (e) bổ sung hợp chất có tính kiềm vào huyền phù nhôm oxit đặc ở bước (d) với lượng đủ để tạo ra huyền phù nhôm oxit đặc cuối có độ pH ít nhất là khoảng 9; và
- (f) thu hồi nhôm oxit kết tủa từ huyền phù nhôm oxit đặc cuối;

trong đó, nhiệt độ ở các bước (a) – (e) được duy trì nằm trong khoảng từ khoảng 15°C đến khoảng 72°C.

63. Quy trình theo đoạn 62, trong đó nhiệt độ ở các bước (a) – (e) được duy trì nằm trong khoảng từ khoảng 48°C đến khoảng 68°C.

64. Quy trình theo đoạn 62, trong đó độ pH ở ít nhất một trong số các bước (a), (b), (c), (d) và (e) được kiểm soát như sau:

- (a) độ pH của huyền phù đặc ban đầu nằm trong khoảng từ khoảng 2,0 đến khoảng 4,5;
- (b) độ pH của huyền phù đặc thứ hai nằm trong khoảng từ khoảng 7,5 đến khoảng 10;
- (d) độ pH của huyền phù nhôm oxit đặc ở bước (d) nằm trong khoảng từ khoảng 2,0 đến khoảng 4,5; và

(e) độ pH của huyền phù nhôm oxit đặc cuối ở bước (e) nằm trong khoảng từ khoảng 9 đến khoảng 9,5.

65. Quy trình theo đoạn 62, trong đó nền mang chất xúc tác được điều chế bằng cách:

(g) làm khô nhôm oxit kết tủa ở bước (f);

(h) pepti hóa nhôm oxit đã được làm khô;

(i) ép đùn nhôm oxit đã được pepti hóa; và

(j) nung chế phẩm ép đùn ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ khoảng 700°C đến khoảng 1060°C để thu được các hạt nền mang.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm xúc tác có độ ổn định và hoạt tính được tăng cường trong quy trình khử kim loại của hydrocacbon nặng bằng hydro, chế phẩm xúc tác này chứa:

(a) nền mang chứa nhôm oxit kết tủa có dạng hạt hình cầu hoặc gần như hình cầu có cấu trúc tinh thể có kích thước thứ nhất được đo theo mặt phẳng 120 XRD và kích thước thứ hai được đo theo mặt phẳng 020 XRD, trong đó tỉ số giữa kích thước thứ hai và kích thước thứ nhất là nhỏ hơn 1,0;

(b) ít nhất một kim loại có hoạt tính xúc tác được chọn từ nhóm chỉ gồm kim loại thuộc nhóm 6 trong Bảng tuần hoàn, kim loại thuộc nhóm 9 trong Bảng tuần hoàn, kim loại thuộc nhóm 10 trong Bảng tuần hoàn và tổ hợp của chúng, và tùy ý phospho,

trong đó nền mang này có tổng thể tích lỗ xốp nằm trong khoảng từ 0,8 cc/g đến 1,2 cc/g, với lớn hơn 8% thể tích lỗ xốp là các lỗ xốp có đường kính lớn hơn 350 Å, và bằng hoặc lớn hơn 40% thể tích lỗ xốp là các lỗ xốp có đường kính nằm trong khoảng từ 200 Å đến 500 Å và ít nhất 5% thể tích lỗ xốp là các lỗ xốp có đường kính lớn hơn 1500 Å.

2. Chế phẩm xúc tác theo điểm 1, trong đó ít nhất một chất xúc tác được chọn từ nhóm chỉ gồm coban, niken, molypden và tổ hợp của chúng, và tùy ý phospho.

3. Chế phẩm xúc tác theo điểm 1, trong đó tổng thể tích lỗ xốp của nền mang nằm trong khoảng từ 0,04 cc/g đến 0,2 cc/g là các lỗ xốp có đường kính lớn hơn 350 Å.

4. Chế phẩm xúc tác theo điểm 1, trong đó tổng thể tích lỗ xốp của nền mang nằm trong khoảng từ 0,4 cc/g đến 0,8 cc/g là các lỗ xốp có đường kính nằm trong khoảng từ 200 Å đến 500 Å.

5. Chế phẩm xúc tác theo điểm 1, trong đó tổng thể tích lỗ xốp của nền mang nằm trong khoảng từ 0,04 cc/g đến 0,2 cc/g là các lỗ xốp có đường kính lớn hơn 1500 Å.

6. Chế phẩm xúc tác theo điểm 1, trong đó nhôm oxit kết tủa cấu thành nền mang được điều chế bằng cách:

(a) tạo ra huyền phù đặc chứa nước bằng cách bổ sung ít nhất một hợp chất có tính axit vào nước với lượng đủ để tạo ra huyền phù đặc chứa nước ban đầu có độ pH nhỏ hơn 5;

(b) bổ sung ít nhất một hợp chất có tính kiềm vào huyền phù đặc ban đầu với lượng đủ để tạo ra huyền phù đặc thứ hai có độ pH lớn hơn 7 để làm kết tủa mầm kết tinh nhôm oxit;

(c) lặp lại các bước từ (a) đến (b) thêm ít nhất một lần nữa để tạo ra huyền phù đặc chứa nhôm oxit có độ pH lớn hơn 7;

(d) bổ sung hợp chất có tính axit vào huyền phù đặc chứa nhôm oxit ở bước (c) với lượng đủ để tạo ra huyền phù nhôm oxit đặc có độ pH nhỏ hơn 5;

(e) bổ sung hợp chất có tính kiềm vào huyền phù nhôm oxit đặc ở bước (d) với lượng đủ để tạo ra huyền phù nhôm oxit đặc cuối có độ pH ít nhất là khoảng 9; và

(f) thu hồi nhôm oxit kết tủa từ huyền phù nhôm oxit đặc cuối;

trong đó nhiệt độ được duy trì khoảng 72°C hoặc nhỏ hơn ở các bước (a) – (e).

7. Chế phẩm xúc tác theo điểm 1, trong đó nhôm oxit kết tủa có tổng thể tích lỗ xốp nitơ lớn hơn 0,9 cc/g và diện tích bề mặt BET nằm trong khoảng từ 80 m²/g đến 180 m²/g.

8. Chế phẩm xúc tác theo điểm 6, trong đó nền mang được điều chế bằng cách:

(g) làm khô nhôm oxit kết tủa ở bước (f);

(h) pepti hóa nhôm oxit đã được làm khô;

(i) ép đùn nhôm oxit đã được pepti hóa; và

(j) nung chế phẩm ép đùn ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 700°C đến 1060°C để thu được các hạt nền mang.

9. Chế phẩm xúc tác theo điểm 6, trong đó nhiệt độ được duy trì nằm trong khoảng từ 48°C đến 68°C ở các bước (a) – (e).

10. Chế phẩm xúc tác theo điểm 6, trong đó hợp chất có tính axit được chọn từ nhóm chỉ gồm nhôm sulfat, nhôm nitrat, amoni sulfat, nhôm clohydrol và các tổ hợp của chúng.

11. Chế phẩm xúc tác theo điểm 10, trong đó hợp chất axit là nhôm sulfat.

12. Chế phẩm xúc tác theo điểm 6, trong đó hợp chất có tính kiềm được chọn từ nhóm chỉ gồm natri aluminat, nhôm hydroxit, natri hydroxit, amoni hydroxit và tổ hợp của chúng.

13. Chế phẩm xúc tác theo điểm 12, trong đó hợp chất có tính kiềm là natri aluminat.

14. Chế phẩm xúc tác theo điểm 6, trong đó độ pH của huyền phù đặc ban đầu ở bước (a) nằm trong khoảng từ 2,0 đến 4,5.

15. Chế phẩm xúc tác theo điểm 6, trong đó độ pH của huyền phù đặc thứ hai ở bước (b) và huyền phù đặc chứa nhôm oxit ở bước (c) nằm trong khoảng từ 7,5 đến 10.

16. Chế phẩm xúc tác theo điểm 6, trong đó độ pH của huyền phù nhôm oxit đặc ở bước (d) nằm trong khoảng từ 2,0 đến 4,5.

17. Chế phẩm xúc tác theo điểm 6, trong đó độ pH của huyền phù nhôm oxit đặc cuối ở bước (e) nằm trong khoảng từ 9 đến 9,5.

18. Quy trình xử lý phân đoạn hydrocacbon nặng chứa kim loại bằng hydro để loại bỏ kim loại, trong đó quy trình này bao gồm bước cho phân đoạn hydrocacbon nặng chứa kim loại và tùy ý lưu huỳnh tiếp xúc với chế phẩm xúc tác theo điểm 1 trong các điều kiện của quy trình xử lý bằng hydro, và bước làm giảm hàm lượng kim loại có trong phân đoạn hydrocacbon nặng.

19. Quy trình điều chế nhôm oxit kết tủa thích hợp để sử dụng làm nền mang chất xúc tác, quy trình này bao gồm các bước:

(I) cho các hợp chất có tính axit và có tính kiềm có khả năng tạo ra nhôm oxit tiếp xúc với nhau bằng cách điều khiển các chu kỳ dao động độ pH, bao gồm các bước:

(a) tạo ra huyền phù đặc chứa nước bằng cách kết hợp ít nhất một hợp chất có tính axit và nước với lượng đủ để tạo ra độ pH nhỏ hơn 5;

(b) bổ sung ít nhất một hợp chất có tính kiềm vào bước (a) với lượng đủ để tạo ra độ pH lớn hơn 7 và để làm kết tủa nhôm oxit mầm kết tinh dưới dạng huyền phù đặc chứa nhôm oxit thứ hai;

các bước (a) và (b) có sự dao động độ pH;

(c) lặp lại các bước từ (a) đến (b) ít nhất một lần dao động độ pH để tạo ra huyền phù đặc chứa nhôm oxit có độ pH lớn hơn 7;

(d) bổ sung hợp chất có tính axit vào huyền phù đặc chứa nhôm oxit ở bước (c) với lượng đủ để tạo ra huyền phù đặc chứa nhôm oxit có độ pH nhỏ hơn 5;

(e) bổ sung hợp chất có tính kiềm vào huyền phù đặc chứa nhôm oxit ở bước (d) với lượng đủ để tạo ra huyền phù đặc chứa nhôm oxit cuối có độ pH ít nhất là khoảng 9; và

(f) thu hồi nhôm oxit kết tủa từ huyền phù đặc chứa nhôm oxit cuối;

trong đó nhiệt độ ở các bước (a) – (e) được duy trì ở 72°C hoặc nhỏ hơn;

(II) trong đó nhôm oxit kết tủa có cấu trúc tinh thể được sử dụng để tạo ra nền mang chất xúc tác, trong đó nền mang này có tổng thể tích lỗ xốp nằm trong khoảng từ 0,8 cc/g đến 1,2 cc/g, trong đó ít nhất 5% thể tích lỗ xốp là các lỗ xốp có đường kính lớn hơn 1500 Å.

20. Quy trình theo điểm 19, trong đó nhiệt độ được duy trì nằm trong khoảng từ 48°C đến 72°C ở các bước (a) – (e).

21. Quy trình theo điểm 19, trong đó nhiệt độ được duy trì nằm trong khoảng từ 52°C đến 66°C ở các bước (a) – (e).

22. Quy trình theo điểm 19, trong đó hợp chất có tính axit được chọn từ nhóm chỉ gồm axit nitric, axit sulfuric, axit clohydric, nhôm sulfat, nhôm nitrat, nhôm clorua, amoni sulfat, nhôm clohydrat và tổ hợp của chúng.

23. Quy trình theo điểm 19, trong đó hợp chất axit là nhôm sulfat.

24. Quy trình theo điểm 19, trong đó hợp chất có tính kiềm được chọn từ nhóm chỉ gồm natri aluminat, nhôm hydroxit, natri hydroxit, amoni hydroxit và tổ hợp của chúng.

25. Quy trình theo điểm 19, trong đó hợp chất có tính kiềm là natri aluminat.

26. Quy trình theo điểm 19, trong đó độ pH ở ít nhất một trong số các bước (a), (b), (c), (d) và (e) được kiểm soát như sau:

(i) bước (a) nằm trong khoảng từ 2,0 đến 4,5;

(ii) bước (b) nằm trong khoảng từ 7,5 đến 10;

- (iii) bước (c) nằm trong khoảng từ 7,5 đến 10;
- (iv) bước (d) nằm trong khoảng từ 2,0 đến 4,5; và
- (v) bước (e) nằm trong khoảng từ 9 đến 9,5.

27. Quy trình theo điểm 19, trong đó bước (c) được lặp lại các lần dao động độ pH từ 3 đến 7.

28. Quy trình theo điểm 19, trong đó khoảng thời gian giữa hai lần bổ sung hợp chất trong một lần dao động độ pH nằm trong khoảng từ 1 phút đến 10 phút.

29. Quy trình theo điểm 19, trong đó huyền phù đặc cuối ở bước (e) chứa chất rắn Al_2O_3 với lượng nằm trong khoảng từ 1 phần trăm khối lượng đến 10 phần trăm khối lượng, tính theo tổng khối lượng huyền phù đặc.

30. Quy trình theo điểm 19, trong đó nhôm oxit kết tủa ở bước (II) được làm khô, nhôm oxit đã được làm khô này được pepti hóa, nhôm oxit đã được pepti hóa này được ép đùn, và chế phẩm ép đùn được nung để thu được sản phẩm ép đùn thích hợp để sử dụng làm nền mang chất xúc tác.

31. Quy trình theo điểm 30, trong đó chế phẩm ép đùn nhôm oxit được nung ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 800°C đến 1100°C .

32. Quy trình theo điểm 19, trong đó nhôm oxit kết tủa ở bước (II) có hạt dạng hình cầu hoặc gần như hình cầu có cấu trúc tinh thể có kích thước thứ nhất được đo theo mặt phẳng 120 XRD và kích thước thứ hai được đo theo mặt phẳng 020 XRD, trong đó tỉ số giữa kích thước thứ hai và kích thước thứ nhất là nhỏ hơn 1,0.

33. Quy trình điều chế theo điểm 31, trong đó nhôm oxit kết tủa ở bước (II) có hạt dạng hình cầu hoặc gần như hình cầu có cấu trúc tinh thể có kích thước thứ nhất được đo theo mặt phẳng 120 XRD và kích thước thứ hai được đo theo mặt phẳng 020 XRD, trong đó tỉ số giữa kích thước thứ hai và kích thước thứ nhất là nhỏ hơn 1,0.

HÌNH 1

