(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) **1-0030279**

(51)[7] **B01J 23/00**

(13) **B**

(21) 1-2014-03072
(22) 14/02/2013
(86) PCT/US2013/026108 14/02/2013
(87) WO2013/123166 22/08/2013
(30) 61/600,022 17/02/2012 US
(45) 25/12/2021 405
(43) 26/01/2015 322A
(73) Advanced Refining Technologies LLC (US)
7500 Grace Drive, Columbia, MD 21044, United States of America
(72) DUMA, Viorel (RO); WOODS, Matthew (US).
(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) QUY TRÌNH ĐIỀU CHẾ VẬT LIỆU NỀN XỐP, CHẤT NỀN XÚC TÁC ĐƯỢC ĐIỀU CHẾ BẰNG QUY TRÌNH NÀY, PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ CHẤT XÚC TÁC CÓ HOẠT TÍNH VÀ ĐỘ ỔN ĐỊNH CAO ĐỂ KHỬ KIM LOẠI BẰNG HYDRO CÁC PHÂN ĐOẠN HYDROCACBON NẶNG, VÀ CHẤT XÚC TÁC ĐƯỢC SẢN XUẤT BẰNG PHƯƠNG PHÁP NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến chất nền xúc tác, chất xúc tác có nền, và phương pháp điều chế và sử dụng chất xúc tác này để khử kim loại hóa nguyên liệu cấp dầu nặng chứa kim loại. Chất nền xúc tác chứa nhôm oxit và 5% khối lượng titan oxit hoặc ít hơn. Chất xúc tác được điều chế từ chất nền này có ít nhất 30 đến 80 phần trăm thể tích của thể tích lỗ của nó là có các lỗ có đường kính nằm trong phạm vi từ 200 đến 500 Å. Chất xúc tác theo sáng chế thể hiện hoạt tính và độ ổn định xúc tác được cải thiện để loại bỏ kim loại khỏi nguyên liệu cấp nặng trong quy trình chuyển hóa hydro. Chất xúc tác này cũng cho thấy sự chuyển hóa lưu huỳnh và MCR tăng.

**Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập**

Sáng chế đề cập đến việc xử lý bằng hydro nhờ xúc tác dòng cấp chứa hydrocacbon lỏng. Cụ thể, sáng chế đề cập đến chất mang xúc tác, chế phẩm chất xúc tác được điều chế bằng cách sử dụng chất mang này, phương pháp điều chế chế phẩm chất xúc tác và quy trình khử hàm lượng kim loại của nguyên liệu cấp nặng hydrocacbon sử dụng chế phẩm chất xúc tác này.

**Tình trạng kỹ thuật của sáng chế**

Trong ngành công nghiệp tinh lọc dầu mỏ, thường hữu dụng nếu nâng cấp hoàn thiện một số dầu nhất định và các phân đoạn như dầu nặng và cặn bằng cách xử lý bằng hydro. Ví dụ về các quy trình xử lý bằng hydro như vậy là khử kim loại bằng hydro, loại lưu huỳnh bằng hydro, và loại nitơ bằng hydro. Trong các quy trình này, nguyên liệu cấp được tiếp xúc với chất xúc tác chuyển hóa hydro trong sự có mặt của hydro ở áp suất và nhiệt độ cao. Do các yêu cầu nghiêm ngặt được đặt ra bởi các quy định về sinh thái, ngành công nghiệp tinh lọc ngày càng tập trung nhiều hơn vào việc sản xuất các nhiên liệu sạch hơn với chất lượng cao và với hàm lượng tối thiểu của các chất nhiễm tạp như lưu huỳnh, nitơ và kim loại nặng.

Chất xúc tác được sử dụng trong các quy trình xử lý bằng hydro nhìn chung bao gồm các kim loại có hoạt tính xúc tác từ Nhóm 6, 9 và 10 của Bảng tuần hoàn và thường được mang trên nhôm oxit mà có thể được kết hợp với các vật liệu vô cơ chịu lửa khác như silic oxit, magie oxit, titan oxit, ziricon oxit và các vật liệu tương tự. Chất trợ xúc tác hoặc chất phụ gia thứ cấp như halogen, phospho và bo, cũng đã được sử dụng để tăng cường các tính chất 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 đối với phản ứng xử lý bằng hydro mong muốn. Hoạt tính và tính chọn lọc của chất xúc tác được xác định và bị ảnh hưởng bởi các yếu tố như bản chất và tính chất của chất

nền xúc tác, chất 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 nguyên liệu cấp nặng chứa hợp chất kim loại hữu cơ, hiệu quả của việc xử lý bằng hydro cũng như các chất xúc tác hạ nguồn có xu hướng giảm tương đối nhanh, đặc biệt khi độ nhiễm tạp lớn hơn từ khoảng 10 đến 20 ppm kim loại như niken hòa tan và vanadi. Các chất nhiễm tạp kim loại này được cho là lắng trên bề mặt và trong các lỗ rỗng của chất xúc tác, làm giảm hiệu quả của nó. Một phương pháp giải quyết vấn đề tạp chất kim loại là làm biến đổi cấu trúc lỗ của chất xúc tác xử lý bằng hydro. Tuy nhiên, việc xác định cấu trúc lỗ nào để sử dụng là không thể dự đoán được và không dễ thu được. Vẫn có tranh cãi trong lĩnh vực kỹ thuật này về cấu trúc lỗ tối ưu. Một số patent đã bàn luận về vấn đề này bao gồm Patent Mỹ số 4,066,574; Patent Mỹ số 4,113,661 và Patent Mỹ số 4,341,625.

Nguyên liệu cấp hydrocacbon đã được xử lý bằng hydro có cặn cacbon Conradson (CCR) thấp cũng rất được mong muốn trong ngành công nghiệp tinh lọc. Cặn cacbon là thước đo xu hướng tạo thành cốc của hydrocacbon. Được biểu thị bằng phần trăm khối lượng, cặn cacbon có thể được xác định dưới dạng cặn vi cacbon (MCR). Hàm lượng MCR trong nguyên liệu cấp dư đã được xử lý bằng hydro là thông số quan trọng vì cặn đã được xử lý bằng hydro thường đóng vai trò là nguyên liệu cấp cho thiết bị luyện cốc hoặc thiết bị crackinh xúc tác chất lỏng (FCC). Việc giảm hàm lượng MCR trong cặn đã được xử lý bằng hydro làm giảm lượng cốc có giá trị thấp tạo ra trong thiết bị luyện cốc và làm tăng lượng xăng tạo ra trong thiết bị FCC.

Tóm lại, vẫn có nhu cầu phát triển chế phẩm chất xúc tác ít đắt tiền hơn và/hoặc hiệu quả hơn trong việc loại bỏ chất nhiễm tạp kim loại và/hoặc lưu huỳnh khỏi dòng cấp hydrocacbon, cụ thể là, dòng cấp hydrocacbon nặng, trong các quy trình xử lý bằng hydro. Cũng vẫn có nhu cầu đối với chất xúc tác khử kim loại bằng hydro và/hoặc loại lưu huỳnh bằng hydro cải tiến mà tạo ra sự chuyển hóa MCR tốt trong quy trình xử lý bằng hydro.

**Bản chất kỹ thuật của sáng chế**

Sáng chế dựa trên phát hiện rằng việc nung ở nhiệt độ cao titan oxit nhôm oxit chứa 5% khối lượng titan oxit hoặc ít hơn, tính theo tổng khối lượng của titan oxit nhôm oxit, bất ngờ tạo ra chất nền xúc tác được ép đùn có cấu trúc lỗ độc nhất từ đó

chất xúc tác có nền có hoạt tính và độ ổn định xúc tác được làm tăng để loại bỏ kim loại trong quy trình xử lý bằng hydro có thể được điều chế. Có lợi nếu, chất nền theo sáng chế tạo ra lợi ích kinh tế là chi phí thấp hơn vì chế phẩm chất xúc tác được điều chế từ chất nền này nhìn chung sử dụng hàm lượng kim loại có hoạt tính xúc tác ít hơn trong khi duy trì được đặc tính xúc tác cao.

Theo một khía cạnh của sáng chế, chất nền titan oxit nhôm oxit được ép đùn có cấu trúc lỗ riêng biệt được đề xuất. Chất nền theo sáng chế có phân bố kích cỡ lỗ như được xác định bởi phép đo độ xốp thủy ngân thấm qua thỏa mãn các điều kiện sau: thể tích lỗ tổng cộng nằm trong phạm vi từ khoảng 0,7 đến khoảng 1,2 $cm^3/g$ (cc/g), trong đó nhiều hơn 40% thể tích lỗ tổng cộng có các lỗ có đường kính lớn hơn 200 Å, khoảng 30% thể tích lỗ tổng cộng hoặc nhiều hơn có các lỗ nằm trong phạm vi từ khoảng 200Å đến khoảng 500 Å và, nhiều hơn 10% thể tích lỗ tổng cộng có các lỗ có đường kính lớn hơn 1000 Å.

Sáng chế cũng đề xuất chất nền titan oxit nhôm oxit được ép đùn chứa ít nhất 90% khối lượng của titan oxit nhôm oxit có giá trị R của nhôm oxit nằm trong phạm vi từ khoảng 0,4 đến khoảng 1,7, giá trị R được xác định là tỷ số giữa cường độ tích hợp của đỉnh nhiễu xạ tia X ở $2\theta = 32^o$ và cường độ tích hợp của đỉnh nhiễu xạ tia X ở $2\theta = 46^o$.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề xuất chất xúc tác xử lý bằng hydro cải tiến để khử hàm lượng của kim loại trong nguyên liệu cấp hydrocacbon nặng chứa kim loại trong quy trình xử lý bằng hydro. Chất xúc tác theo sáng chế được điều chế bằng cách tẩm kim loại có hoạt tính xúc tác Nhóm 6, 9 và 10 hoặc hợp chất kim loại tiền chất, và tùy ý, hợp chất phospho, trên chất nền được ép đùn theo sáng chế.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề xuất chất xúc tác xử lý bằng hydro cải tiến có khả năng làm giảm hàm lượng của kim loại trong khi đồng thời làm giảm hàm lượng của lưu huỳnh và cặn vi cacbon (MCR) trong phân đoạn hydrocacbon nặng được xử lý bằng hydro.

Sáng chế cũng đề xuất phương pháp điều chế chất nền titan oxit nhôm oxit được ép đùn có phân bố kích cỡ lỗ đặc biệt.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề xuất phương pháp điều chế chế phẩm chất xúc tác chứa chất nền titan oxit nhôm oxit được ép đùn, chất nền này chứa ít nhất 90% khối lượng của titan oxit nhôm oxit có giá trị R của nhôm oxit nằm trong phạm vi từ

khoảng 0,4 đến khoảng 1,7 và chứa 5% khối lượng titan oxit hoặc ít hơn, tính theo tổng khối lượng của titan oxit nhôm oxit.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề xuất quy trình xử lý bằng hydro cải tiến sử dụng chế phẩm chất xúc tác có nền và quy trình theo sáng chế.

Các khía cạnh này và các khía cạnh khác theo sáng chế được mô tả chi tiết hơn dưới đây.

**Mô tả chi tiết sáng chế**

Sáng chế đề xuất chế phẩm chất xúc tác chứa các kim loại có hoạt tính xúc tác hoặc hợp chất kim loại tiền chất của kim loại thuộc Nhóm 6, 9 và 10 của Bảng tuần hoàn, và tùy ý hợp chất phospho, được mang trên chất nền titan oxit nhôm oxit được ép đùn. Theo một phương án của sáng chế, vật liệu nền được sử dụng để điều chế chất xúc tác theo sáng chế chứa titan oxit nhôm oxit chứa 5% khối lượng titan oxit hoặc ít hơn, tính theo tổng khối lượng của chế phẩm titan oxit nhôm oxit. Theo khía cạnh khác của sáng chế, vật liệu nền chứa ít hơn 5% khối lượng titan oxit, tính theo tổng khối lượng của chế phẩm titan oxit nhôm oxit. Theo khía cạnh khác của sáng chế, vật liệu nền chứa từ khoảng 2,5 đến khoảng 4% khối lượng titan oxit, tính theo tổng khối lượng của chế phẩm titan oxit nhôm oxit. Theo khía cạnh khác của sáng chế, vật liệu nền chứa từ khoảng 0,3 đến khoảng 1% khối lượng titan oxit, tính theo tổng khối lượng của chế phẩm titan oxit nhôm oxit.

Theo khía cạnh được ưu tiên của sáng chế, titan oxit nhôm oxit được sử dụng để điều chế chất nền theo sáng chế chứa ít nhất 90% khối lượng nhôm oxit có hỗn hợp của gama-nhôm oxit và delta- và/hoặc theta-nhôm oxit, sao cho chế phẩm titan oxit nhôm oxit được phản ánh bởi giá trị R của nhôm oxit nằm trong phạm vi từ khoảng 0,40 đến khoảng 1,7, tốt hơn là nằm trong phạm vi từ khoảng 0,6 đến khoảng 1,4. Thuật ngữ "giá trị R" như được sử dụng trong bản mô tả này được sử dụng để biểu thị tỷ số giữa cường độ tích hợp của đỉnh nhiễu xạ tia X ở $2\theta=32^{o}$ và cường độ tích hợp của đỉnh nhiễu xạ tia X ở $2\theta=46^{o}$. Giá trị R được xác định bởi phương pháp như được bộc lộ và được mô tả trong Patent Mỹ số 5,888,380, nội dung của tài liệu này được đưa vào bản mô tả này bằng cách viện dẫn.

Giá trị R có thể được biểu thị bởi công thức:

$$R = \frac{[I(2\theta) = 32°]}{[I(2\theta) = 46°]}$$

trong đó [I(2θ)=32°] và [I(2θ)=46°] lần lượt là cường độ tích hợp của đỉnh ở góc 2θ của phổ nhiễu xạ tia X ở 32° và 46°. Trong bản mô tả này, sử dụng nhiễu xạ kế tia X PANalytical X'Pert (PANalytical X'Pert X-RAY DIFFRACTOMETER). Các điều kiện và thiết bị đo sau được sử dụng: Bình tia alpha CuK, điện áp bình 50 kV, dòng điện bình 30 mA, giác kế dọc trục kép, tốc độ quét 0,867°/phút, độ rộng khe phát xạ 1°, độ rộng khe tán xạ, 1°, độ rộng khe nhận 0,3 mm, góc 2θ 4°≤2θ≤ 82°. Đỉnh xuất hiện ở 2θ=46° là do gama-nhôm oxit, trong khi đỉnh xuất hiện ở 2θ=32° là do delta- và/hoặc theta-nhôm oxit. Ở góc này, hai loại nhôm oxit nêu sau không thể được phân biệt với nhau bằng cách nhiễu xạ tia X. Hai đỉnh ở 2θ=46° và 2θ=32° không chồng lặp và do đó có thể được tích phân một cách dễ dàng để tính toán cường độ tích hợp. Khi tính toán cường độ tích hợp, cường độ nền không được tính đến, vì đã được biết rõ với người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này.

Theo khía cạnh này, cần lưu ý rằng giá trị R phải được xác định trên chất nền trên đó không có mặt các kim loại có hoạt tính xúc tác.

Chất nền titan oxit nhôm oxit theo sáng chế nhìn chung chứa ít nhất 90% khối lượng titan oxit nhôm oxit như được mô tả trong bản mô tả này. Tốt hơn là, vật liệu nền chứa ít nhất 95% khối lượng, tốt nhất là, lớn hơn 99% khối lượng titan oxit nhôm oxit, phần trăm khối lượng đã nêu được tính theo phần trăm khối lượng tổng cộng của chất nền. Vật liệu nền do đó có thể "gồm chủ yếu là" titan oxit nhôm oxit như được mô tả trong bản mô tả này. Cụm từ "gồm chủ yếu là" như được sử dụng trong bản mô tả này liên quan đến chế phẩm của vật liệu nền được sử dụng trong bản mô tả này để biểu thị rằng vật liệu nền có thể chứa titan oxit nhôm oxit và các thành phần khác, với điều kiện là các thành phần khác này không tác động hoặc ảnh hưởng thiết yếu đến các tính chất xúc tác của chế phẩm chất xúc tác chuyển hóa hydro cuối cùng.

Có lợi nếu, chất nền titan oxit nhôm oxit theo sáng chế có tính chất đặc trưng về diện tích bề mặt, thể tích lỗ và phân bố thể tích lỗ. Trừ khi có quy định khác trong bản mô tả này, các tính chất phân bố thể tích lỗ và kích cỡ lỗ của chất nền titan oxit nhôm oxit như được xác định trong bản mô tả này được xác định bởi phép đo độ xốp thủy

ngân thấm qua. Phép xác định bằng thủy ngân thể tích lỗ và phân bố kích cỡ lỗ của vật liệu nền nhôm oxit được thực hiện bằng cách sử dụng xốp kế thủy ngân thích hợp bất kỳ có khả năng có áp suất nằm trong phạm vi từ áp suất khí quyển đến khoảng 4000 bar, với góc tiếp xúc, $\theta = 140°$, với sức căng bề mặt thủy ngân bằng 0,47 N/m ở nhiệt độ trong phòng.

Diện tích bề mặt như được định nghĩa trong bản mô tả này được xác định bởi phép phân tích diện tích bề mặt BET. Phương pháp xác định diện tích bề mặt BET được mô tả chi tiết bởi Brunauer, Emmett and Teller trong J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309-319, tài liệu này được đưa vào bản mô tả này bằng cách viện dẫn.

Diện tích bề mặt của chất nền titan oxit nhôm oxit theo sáng chế nằm trong phạm vi từ khoảng 50 $m^2/g$ đến khoảng 150 $m^2/g$. Theo khía cạnh được ưu tiên của sáng chế, diện tích bề mặt của chất nền titan oxit nhôm oxit nằm trong phạm vi từ khoảng 90 $m^2/g$ đến khoảng 140 $m^2/g$.

Chất nền titan oxit nhôm oxit theo sáng chế có thể tích lỗ tổng cộng nằm trong phạm vi từ khoảng 0,7 $cm^3/g$ (cc/g) đến khoảng 1,2 $cm^3/g$ (cc/g). Theo một phương án của sáng chế, thể tích lỗ tổng cộng của chất nền nằm trong phạm vi từ khoảng 0,8 $cm^3/g$ (cc/g) đến khoảng 1,0 $cm^3/g$ (cc/g).

Chất nền theo sáng chế có phân bố thể tích lỗ riêng biệt sao cho nhìn chung nhiều hơn 40% thể tích lỗ tổng cộng có các lỗ có đường kính lớn hơn 200 Å, với khoảng 30% thể tích lỗ tổng cộng hoặc nhiều hơn có các lỗ có đường kính nằm trong phạm vi từ khoảng 200 Å đến khoảng 500 Å và, nhiều hơn 10% thể tích lỗ tổng cộng có các lỗ có đường kính lớn hơn 1000 Å.

Theo một phương án của sáng chế, khoảng 50% đến khoảng 90% thể tích lỗ tổng cộng của chất nền có các lỗ có đường kính lớn hơn 200 Å.

Theo một phương án của sáng chế, khoảng 30% đến khoảng 80% thể tích lỗ tổng cộng của chất nền có các lỗ có đường kính nằm trong phạm vi từ khoảng 200 Å đến khoảng 500 Å.

Theo khía cạnh khác của sáng chế, khoảng 15% đến khoảng 60% thể tích lỗ tổng cộng của chất nền có các lỗ có đường kính trên 500 Å.

Theo khía cạnh khác của sáng chế, lớn hơn khoảng 15% khối lượng thể tích lỗ tổng cộng của chất nền có các lỗ có đường kính lớn hơn 1000 Å.

Chất nền titan oxit nhôm oxit theo sáng chế có thể được điều chế bởi phương pháp tạo thành chất nền titan oxit nhôm oxit thông thường bất kỳ, tuy nhiên, với điều kiện là vật liệu chất nền cuối cùng chứa titan oxit nhôm oxit có 5% khối lượng titan oxit hoặc ít hơn và có cấu trúc lỗ mong muốn. Nhìn chung, chất nền theo sáng chế được điều chế bằng cách tạo thành bột titan oxit nhôm oxit có khả năng ép đùn chứa 5% khối lượng titan oxit hoặc ít hơn; tùy ý peptit hóa bột titan oxit nhôm oxit này; ép đùn bột titan oxit nhôm oxit để tạo thành vật liệu được ép đùn; và sau đó, nung vật liệu được ép đùn ở nhiệt độ nằm trong phạm vi từ khoảng 960°C đến khoảng 1050°C, tốt hơn là nằm trong phạm vi từ 980°C đến khoảng 1040°C, trong khoảng 1 giờ đến khoảng 3 giờ để tạo thành chất nền có phân bố kích cỡ lỗ như được mô tả ở trên trong bản mô tả này.

Theo một phương án của sáng chế, chất nền titan oxit nhôm oxit theo sáng chế được điều chế bằng cách đồng kết tủa nhôm oxit sulfat gốc nước và lượng titanyl sulfat đủ để tạo ra 5% khối lượng titan oxit hoặc ít hơn trong bột titan oxit nhôm oxit được đồng kết tủa. Theo phương án này, nhôm oxit sulfat và titanyl sulfat được trộn với dòng gốc nước chứa natri aluminat và được giữ ở độ pH nằm trong phạm vi từ khoảng 7,5 đến khoảng 10,0 và nhiệt độ nằm trong phạm vi từ khoảng 50°C đến khoảng 80°C để kết tủa bột titan oxit nhôm oxit. Bột đã được kết tủa được lọc, được rửa bằng nước và được làm khô ở nhiệt độ nằm trong phạm vi từ khoảng 100°C đến khoảng 150°C cho đến khi đạt được bột với hàm lượng ẩm nằm trong phạm vi từ 20% khối lượng đến 40% khối lượng, như được phân tích bởi thiết bị phân tích hơi ẩm ở nhiệt độ 955°C.

Sau đó, bột titan oxit nhôm oxit đã được làm khô được xử lý bằng chất peptit hóa để peptit hóa bột nhôm oxit. Chất peptit hóa thích hợp bao gồm, nhưng không giới hạn ở, monoaxit mạnh như axit nitric hoặc axit clohydric, axit hữu cơ như axit formic, axit axetic hoặc axit propionic và bazơ gốc nước như amoni hydroxit. Bột đã được peptit hóa được ép đùn và được làm khô ở nhiệt độ nằm trong phạm vi từ khoảng 100°C đến khoảng 150°C trong khoảng 10 phút đến khoảng 2 giờ.

Sau đó, khối đúc ép đã được làm khô được nung ở nhiệt độ cao nằm trong phạm vi từ khoảng 960°C đến 1050°C trong khoảng 1 giờ đến khoảng 3 giờ để thu được chất nền cuối cùng có cấu trúc lỗ yêu cầu. Tốt hơn là, khối đúc ép đã được làm khô được

nung ở nhiệt độ nằm trong phạm vi từ khoảng 980°C đến khoảng 1040°C để thu được chất nền cuối cùng.

Theo khía cạnh khác của sáng chế, chất nền titan oxit nhôm oxit theo sáng chế được điều chế bằng cách nghiền đồng thời hoặc trộn đồng thời bột nhôm oxit đã được kết tủa có giá trị R mong muốn với nguồn titan oxit để tạo thành bột titan oxit nhôm oxit chứa 5% khối lượng titan oxit hoặc ít hơn. Các nguồn titan oxit thích hợp hữu dụng để điều chế bột titan oxit nhôm oxit bao gồm, nhưng không giới hạn ở, titan oxit đã được hun khói, titan oxit đã được kết tủa, và các dạng titan oxit tương tự. Sau đó, bột titan oxit nhôm oxit tùy ý được peptit hóa bằng chất peptit hóa, ví dụ, axit nitric, và các chất tương tự. Sau đó, bột thu được được ép đùn để tạo thành khối đúc ép titan oxit nhôm oxit. Khối đúc ép titan oxit nhôm oxit được nung ở nhiệt độ cao nằm trong phạm vi từ khoảng 960°C đến khoảng 1050°C, tốt hơn là nằm trong phạm vi từ khoảng 980°C đến khoảng 1040°C, trong khoảng 1 giờ đến khoảng 3 giờ để tạo ra chất nền xúc tác cuối cùng.

Theo khía cạnh khác của sáng chế, chất nền titan oxit nhôm oxit được điều chế bằng cách tẩm bột nhôm oxit có giá trị R mong muốn (tốt hơn là nhôm oxit đã được kết tủa) với dung dịch gốc nước của hợp chất chứa titan với lượng đủ để tạo ra 5% khối lượng titan oxit hoặc ít hơn trên nhôm oxit. Hợp chất chứa titan thích hợp bao gồm, nhưng không giới hạn ở, titan sulfat, titan clorua, titan phosphat, titan alkoxit và các hợp chất tương tự. Titan oxit nhôm oxit thu được được ép đùn và được làm khô ở nhiệt độ nằm trong phạm vi từ khoảng 100°C đến khoảng 150°C trong khoảng 10 phút đến khoảng 2 giờ. Sau đó, khối đúc ép titan oxit nhôm oxit đã được làm khô được nung ở nhiệt độ cao nằm trong phạm vi từ khoảng từ khoảng 960°C đến khoảng 1050°C, tốt hơn là nằm trong phạm vi từ khoảng 980°C đến khoảng 1040°C, trong khoảng 1 giờ đến khoảng 3 giờ để tạo ra chất nền xúc tác cuối cùng.

Chất nền đã được ép đùn theo sáng chế có thể có nhiều dạng hình học khác nhau, như hình trụ, vòng, và các đa thùy đối xứng và/hoặc không đối xứng, chẳng hạn, ba hoặc bốn thùy. Kích thước danh định của các khối đúc ép có thể thay đổi. Đường kính thường nằm trong phạm vi từ khoảng 1 đến khoảng 10 mm, và chiều dài nằm trong phạm vi từ khoảng 1 đến khoảng 30 mm. Theo một phương án của sáng chế, đường kính nằm trong phạm vi từ khoảng 1 đến khoảng 2 mm và chiều dài nằm trong phạm vi từ khoảng 2 đến khoảng 6 mm. Người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực chất

xúc tác sẽ hiểu rằng, các hạt chất xúc tác được sản xuất từ chất nền này sẽ có kích thước và hình dạng tương tự như chất nền.

Chất xúc tác theo sáng chế được điều chế bằng cách cho chất nền titan oxit nhôm oxit tiếp xúc với dung dịch gốc nước của ít nhất một hợp chất kim loại tiền chất hoặc kim loại có hoạt tính xúc tác để phân phối đồng đều kim loại mong muốn trên chất nền. Tốt hơn là, kim loại được phân phối đồng đều trên khắp các lỗ của chất nền. Theo khía cạnh được ưu tiên của sáng chế, chất xúc tác được điều chế bằng cách tẩm chất nền xúc tác đến độ ẩm mới chớm bằng dung dịch gốc nước của hợp chất tiền chất hoặc kim loại có hoạt tính xúc tác mong muốn.

Hợp chất kim loại tiền chất và/hoặc kim loại có hoạt tính xúc tác hữu dụng để điều chế chế phẩm chất xúc tác theo sáng chế, bao gồm, nhưng không giới hạn ở, kim loại hoặc hợp chất của kim loại được chọn từ nhóm bao gồm Nhóm 6 của Bảng tuần hoàn, Nhóm 9 của Bảng tuần hoàn, Nhóm 10 của Bảng tuần hoàn và hỗn hợp của chúng. Kim loại Nhóm 6 được ưu tiên bao gồm, nhưng không giới hạn ở, molypden và vonfram. Kim loại Nhóm 9 và 10 được ưu tiên bao gồm, nhưng không giới hạn ở, coban và niken.

Theo khía cạnh được ưu tiên của sáng chế, hỗn hợp của chất xúc tác niken và molypden là được ưu tiên. Theo khía cạnh được ưu tiên hơn của sáng chế, chất xúc tác thu được bao gồm nồng độ Mo nằm trong phạm vi từ khoảng 4 đến khoảng 6% khối lượng và nồng độ Ni nằm trong phạm vi từ khoảng 0,1 đến khoảng 1% khối lượng,% khối lượng đã nêu được tính theo tổng lượng chế phẩm chất xúc tác.

Hợp chất kim loại tiền chất thích hợp của kim loại Nhóm 9 và 10 bao gồm, nhưng không giới hạn ở, muối kim loại như nitrat, axetat và các muối tương tự. Hợp chất kim loại tiền chất thích hợp của hợp chất Nhóm 6 bao gồm, nhưng không giới hạn ở, amoni molybdat, axit molybdic, molypden trioxit, và các chất tương tự.

Các kim loại có hoạt tính xúc tác được dự tính để sử dụng với chất nền theo sáng chế tốt hơn là được sử dụng ở dạng oxit và/hoặc sulfua của kim loại. Tốt hơn là, các kim loại có hoạt tính xúc tác được sử dụng ở dạng oxit.

Chế phẩm chất xúc tác theo sáng chế cũng có thể chứa thành phần phospho. Trong trường hợp này, dung dịch tẩm cũng có thể chứa hợp chất phospho, ví dụ, axit phosphoric, phosphat, và các chất tương tự, ngoài các kim loại có hoạt tính xúc tác hoặc hợp chất kim loại tiền chất mong muốn. Nồng độ nằm trong phạm vi từ khoảng

0,1 đến khoảng 1% khối lượng của phospho tính theo tổng lượng chế phẩm chất xúc tác là thích hợp để sử dụng trong chất xúc tác theo sáng chế.

Sau khi xử lý chất nền bằng dung dịch gốc nước của hợp chất tiền chất hoặc kim loại có hoạt tính xúc tác, chất xúc tác tùy ý được làm khô ở nhiệt độ nằm trong phạm vi từ khoảng 100°C đến khoảng 200°C trong khoảng 10 phút đến khoảng 2 giờ. Sau đó, chất xúc tác đã được làm khô được nung ở nhiệt độ và trong khoảng thời gian đủ để chuyển hóa ít nhất một phần, tốt hơn là tất cả, các thành phần hoặc tiền chất kim loại thành dạng oxit, tức là, ở nhiệt độ nằm trong phạm vi từ khoảng 300°C đến khoảng 600°C trong khoảng 1 giờ đến khoảng 3 giờ.

Như sẽ rõ ràng với người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này, có thể có nhiều biến đổi đối với phương pháp tẩm được sử dụng để mang kim loại có hoạt tính xúc tác trên chất nền xúc tác. Có thể áp dụng nhiều bước tẩm hoặc dung dịch tẩm có thể chứa một hoặc nhiều thành phần hoặc tiền chất cần được lắng, hoặc một phần của chúng. Thay cho các kỹ thuật tẩm, phương pháp nhúng, phương pháp phun và các phương pháp tương tự có thể được sử dụng. Trong trường hợp tẩm nhiều lần, bước nhúng, và các bước tương tự, làm khô và/hoặc nung có thể được tiến hành dưới dạng các bước ở giữa.

Chất xúc tác theo sáng chế thể hiện hoạt tính và độ ổn định xúc tác tăng đối với sự khử kim loại bằng hydro của nguyên liệu cấp hydrocacbon nặng chứa kim loại trong quy trình xử lý bằng hydro. Nguyên liệu cấp hydrocacbon nặng hữu ích theo sáng chế có thể thu được từ nguồn hydrocacbon thích hợp bất kỳ, bao gồm, ví dụ, dầu thô dầu mỏ và hydrocacbon cát atphan, như, dầu nặng được chiết từ cát atphan. Nguyên liệu cấp hydrocacbon nặng có thể là thành phần dầu cặn chân không hoặc dầu cặn khí quyển của dầu thô dầu mỏ hoặc hydrocacbon cát atphan. Nguyên liệu cấp hydrocacbon nặng cũng có thể bao gồm dầu khí nhẹ và nặng, cũng như dầu thô dầu mỏ, cặn khí quyển và cặn chân không được trộn lẫn với dầu khí, cụ thể là dầu khí chân không, dầu thô, dầu đá phiến, và dầu cát atphan.

Nguyên liệu cấp hydrocacbon nặng nhìn chung sẽ bao gồm hỗn hợp của các hydrocacbon có nguồn gốc từ dầu thô hoặc vật liệu hydrocacbon cát atphan hoặc nguồn hydrocacbon nặng khác. Một phần, tốt hơn là, phần chủ yếu, của các hydrocacbon nặng của hỗn hợp này có nhiệt độ sôi vượt quá khoảng 343°C (650°F).

Nguyên liệu cấp hydrocacbon nặng do đó được xác định là có khoảng sôi, như được xác định bởi quy trình thử nghiệm ASTM D-1160, sao cho ít nhất khoảng 20% khối lượng của nguyên liệu cấp hydrocacbon nặng sôi ở nhiệt độ vượt quá 524°C (975°F). Nguyên liệu cấp hydrocacbon nặng được ưu tiên có khoảng sôi sao cho ít nhất 30% khối lượng sôi ở nhiệt độ vượt quá 524°C (975°F), và, tốt nhất là, ít nhất 40% khối lượng của nguyên liệu cấp hydrocacbon nặng sôi ở nhiệt độ vượt quá 524°C (975°F).

Lực hút API của nguyên liệu cấp hydrocacbon nặng có thể nằm trong phạm vi từ khoảng 3 đến khoảng 20, nhưng, cụ thể hơn, lực hút API nằm trong phạm vi từ 4 đến 15, và, cụ thể hơn, từ 4 đến 11.

Nguyên liệu cấp hydrocacbon nặng có thể có hàm lượng cặn cacbon Conradson, như được xác định bởi phương pháp thử nghiệm ASTM D-189, vượt quá 5 phần trăm khối lượng và, cụ thể hơn, hàm lượng cặn cacbon Conradson nằm trong phạm vi từ 8 phần trăm khối lượng đến 30 phần trăm khối lượng.

Như được lưu ý trước đây, kim loại chứa trong nguyên liệu cấp hydrocacbon nặng có thể bao gồm niken hoặc vanadi, hoặc cả hai. Nồng độ niken trong nguyên liệu cấp hydrocacbon 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 cấp hydrocacbon nặng có thể nằm trong phạm vi từ 40 ppmw đến 500 ppmw. Nồng độ vanadi trong nguyên liệu cấp hydrocacbon nặng có thể vượt quá 50 ppmw hoặc có thể vượt quá 100 ppmw. Cụ thể hơn, nồng độ vanadi trong nguyên liệu cấp hydrocacbon nặng có thể nằm trong phạm vi từ 150 ppmw đến 1500 ppmw.

Chất xúc tác theo sáng chế cũng hữu ích để làm tăng sự loại bỏ lưu huỳnh đồng thời với sự khử kim loại hóa trong quy trình xử lý bằng hydro ở đó nguyên liệu cấp hydrocacbon được xử lý chứa cả lưu huỳnh và kim loại. Hàm lượng lưu huỳnh của nguyên liệu cấp nhìn chung lớn hơn 0,1% khối lượng và thường sẽ lớn hơn 1% khối lượng. Hàm lượng nitơ nhìn chung lớn hơn 500 ppm và thường sẽ nằm trong phạm vi từ 500 ppm đến 4000 ppm.

Ngoài ra, chất xúc tác theo sáng chế tạo ra sự chuyển hóa cặn vi cacbon (MCR) tăng trong quy trình xử lý bằng hydro so với chất xúc tác khử kim loại hóa và/hoặc tách lưu huỳnh trước đây được điều chế từ nhôm oxit hoặc chất nền nhôm oxit titan oxit trong đó chất nền được nung ở nhiệt độ thấp (tức là, dưới 960°C). Do đó, phân

đoạn hydrocacbon đã được xử lý bằng hydro thu được thể hiện hàm lượng MCR giảm so với hàm lượng MCR của nguyên liệu cấp hydrocacbon nặng ban đầu.

Quy trình xử lý bằng hydro sử dụng chế phẩm chất xúc tác theo sáng chế có thể được tiến hành trong các điều kiện của quy trình xử lý bằng hydro trong thiết bị nhờ đó đạt được sự tiếp xúc chặt chẽ của chế phẩm chất xúc tác với nguyên liệu cấp chứa kim loại và khí chứa hydro tự do, để sản xuất sản phẩm chứa hydrocacbon có hàm lượng kim loại giảm, ví dụ, niken và vanadi, và, tùy ý lưu huỳnh. Theo sáng chế, quy trình xử lý bằng hydro có thể được tiến hành bằng cách sử dụng lớp xúc tác cố định. Quy trình xử lý bằng hydro có thể được tiến hành dưới dạng quy trình theo mẻ hoặc, dưới dạng quy trình liên tục chứa một hoặc nhiều lớp xúc tác cố định hoặc trong nhiều thiết bị phản ứng lớp cố định song song hoặc theo dãy.

Các điều kiện của quy trình xử lý bằng hydro tiêu biểu hữu ích theo sáng chế bao gồm, nhưng không giới hạn ở, nhiệt độ nằm trong phạm vi từ 300° đến 450°C, áp suất hydro nằm trong phạm vi từ 2500 kPa đến 20.000 kPa (25 đến 200 bar), tỷ lệ $H_2$:dầu nằm trong phạm vi từ 150 đến 1500 N1/1, và tốc độ dòng chảy trong không gian (giờ-$^1$) nằm trong phạm vi từ 0,1 đến 5. Theo một phương án của sáng chế, các điều kiện vận hành đối với quy trình tách lưu huỳnh của nguyên liệu cấp hydrocacbon chứa kim loại bao gồm nhiệt độ vùng phản ứng nằm trong phạm vi từ 350°C đến 400°C, áp suất nằm trong phạm vi từ 10.000 đến 20.000 kPa (100 đến 200 bar), và tốc độ cấp hydro nằm trong phạm vi từ 300 đến khoảng 1000 lít thông thường cho mỗi lít dầu cấp.

Các ví dụ cụ thể sau được đưa ra để minh họa thêm sáng chế và các ưu điểm của nó. Các ví dụ này được đưa ra dưới dạng các minh họa cụ thể của sáng chế được yêu cầu bảo hộ. Tuy nhiên, cần phải hiểu rằng sáng chế không dự định bị giới hạn ở các chi tiết cụ thể được nêu trong phần Ví dụ thực hiện sáng chế.

Tất cả các phần và tỷ lệ phần trăm trong các ví dụ cũng như phần còn lại của bản mô tả mà đề cập đến hợp phần rắn hoặc nồng độ là theo khối lượng, trừ khi có quy định khác. Tuy nhiên, tất cả các phần và tỷ lệ phần trăm trong các ví dụ cũng như phần còn lại của bản mô tả đề cập đến hợp phần khí là mol hoặc theo thể tích, trừ khi có quy định khác.

Ngoài ra, khoảng giá trị số bất kỳ được trích dẫn trong bản mô tả hoặc các điểm yêu cầu bảo hộ, như khoảng biểu thị tập hợp tính chất, đơn vị đo lường, điều kiện,

trạng thái vật lý hoặc tỷ lệ phần trăm cụ thể, được dự định đưa vào bản mô tả này bằng cách viện dẫn hoặc theo cách khác, giá trị số bất kỳ nằm trong phạm vi này, kể cả tập hợp con giá trị số bất kỳ trong khoảng bất kỳ được trích dẫn như vậy.

**Ví dụ thực hiện sáng chế**

Năm chất xúc tác (chất xúc tác A, B, C, D và E) được điều chế và đánh giá đặc tính của chúng. Giá trị R của các chất xúc tác trong các ví dụ được tính toán như được mô tả trên đây trong bản mô tả này.

Ví dụ 1

Bột pseudoboehmit nhôm oxit (được điều chế bằng cách sử dụng phương pháp như được bộc lộ và được mô tả trong Patent Mỹ số US 4,154,812) được peptit hóa bằng cách trộn với dung dịch gốc nước của axit nitric trong thiết bị trộn theo mẻ. Hỗn hợp ướt được ép đùn thông qua các nút có đường kính lỗ danh định bằng 1,3 mm. Các hạt nền đã được ép đùn được làm khô ở nhiệt độ 120°C, và sau đó được nung ở nhiệt độ 1040°C để tạo ra vật liệu nền đã được ép đùn có giá trị R bằng 0,75.

Dung dịch tẩm được điều chế bằng cách trộn nước, axit phosphoric 75%, molypden trioxit, và niken nitrat 13% với tỷ lệ 0,4:1,0:0,3. Nước, axit phosphoric 75% và molypden trioxit được bổ sung trước tiên và được gia nhiệt ở nhiệt độ 90°C trong 1 giờ. Dung dịch thu được được làm nguội dưới 65°C trước khi bổ sung niken nitrat để tạo thành dung dịch kim loại cuối cùng. Nền đã được ép đùn được tẩm với dung dịch này ở độ ẩm mới chớm. Nền đã được tẩm được làm khô ở nhiệt độ 120°C, và sau đó được nung ở nhiệt độ 510°C. Chất xúc tác thành phẩm, được xác định là chất xúc tác A, có hàm lượng kim loại hoạt tính danh định là 5% khối lượng Mo và 0,25% khối lượng Ni. Tính chất của chất xúc tác là như được xác định trong Bảng 1 dưới đây.

Ví dụ 2

Dòng nước chứa nhôm sulfat (7% $Al_2O_3$) và titan sulfat (9% $TiO_2$) được trộn theo tỷ lệ 9:1 để tạo thành hỗn hợp nhôm-titan sulfat. Nước (0,89 $m^3$ (234 ga lông)) được bổ sung vào thùng mạ lót và được gia nhiệt đến nhiệt độ 63°C và hàm lượng của thùng mạ lót được duy trì ở nhiệt độ này đối với phần còn lại của quy trình. Sáu ga lông hỗn hợp nhôm-titan sulfat được bổ sung vào thùng mạ lót. Sau đó, các dòng hỗn hợp nhôm-titan sulfat và natri aluminat được bổ sung đồng thời vào thùng mạ lót. Tốc

độ dòng của natri aluminat được biến đổi để duy trì độ pH không đổi bằng 8,6 trong thùng mạ lót. Dòng hỗn hợp nhôm-titan sulfat được làm dừng 50 phút sau khi bắt đầu các dòng hỗn hợp nhôm-titan sulfat và natri aluminat đồng thời. Dòng natri aluminat được làm giảm xuống 0,003 $m^3$ (0,7 ga lông) cho mỗi phút và được tắt khi thu được độ pH bằng 9,2 trong thùng mạ lót. Sau đó, hỗn hợp titan oxit-nhôm oxit đã kết tủa được lọc và được rửa trên đai lọc để loại bỏ natri sulfat thừa. Sau đó, bánh lọc thu được được làm khô dạng phun. Bột titan oxit-nhôm oxit đã được làm khô sau đó được sử dụng để tạo ra chất nền xúc tác.

Bột nhôm oxit-titan oxit (2600 g) được peptit hóa bằng cách trộn với dung dịch gốc nước của axit nitric (7 g axit nitric trong 2900 g nước) trong thiết bị trộn theo mẻ. Hỗn hợp ướt được ép đùn thông qua các nút có đường kính lỗ danh định bằng 1,3 mm. Các hạt nền đã được ép đùn được làm khô ở nhiệt độ 120°C, và sau đó được nung ở nhiệt độ 1040°C để tạo ra vật liệu nền đã được ép đùn có giá trị R bằng 1,33.

Dung dịch tẩm được điều chế bằng cách trộn nước (1500 g), axit phosphoric 75% (170 g), molypden trioxit (400 g), và niken nitrat 13% (100 g). Nước, axit phosphoric 75% và molypden trioxit trước tiên được bổ sung và được gia nhiệt ở nhiệt độ 90°C trong 1 giờ. Dung dịch thu được được làm nguội dưới 65°C trước khi bổ sung niken nitrat để tạo thành dung dịch kim loại cuối cùng. Nền đã được ép đùn được tẩm với dung dịch này ở độ ẩm mới chớm. Nền đã được tẩm được làm khô ở nhiệt độ 120°C, và sau đó được nung ở nhiệt độ 510°C. Chất xúc tác thành phẩm, được xác định là chất xúc tác B, có hàm lượng titan oxit danh định bằng 3% khối lượng, và hàm lượng kim loại danh định bằng 5% khối lượng Mo và 0,25% khối lượng Ni. Tính chất của chất xúc tác là như được xác định trong Bảng 1 dưới đây.

Ví dụ 3

Bột nhôm oxit được điều chế như được mô tả trong Ví dụ 1 trên đây. Bột nhôm oxit (2650 g) được trộn với bột titan oxit đã được hun khói (100 g) và được peptit hóa bằng cách trộn với dung dịch gốc nước của axit nitric (10 g nitric trong 2800 g nước) trong thiết bị trộn theo mẻ. Hỗn hợp ướt được ép đùn thông qua các nút có đường kính lỗ danh định bằng 1,3 mm. Các hạt nền đã được ép đùn được làm khô ở nhiệt độ 120°C, và sau đó được nung ở nhiệt độ 1000°C để tạo ra vật liệu nền đã được ép đùn có giá trị R bằng 0,93.

Dung dịch tẩm được điều chế bằng cách trộn nước (1500 g), axit phosphoric 75% (170 g), molypden trioxit (400 g), và niken nitrat 13% (100 g). Nước, axit phosphoric 75% và molypden trioxit trước tiên được bổ sung và được gia nhiệt ở nhiệt độ 90°C trong 1 giờ. Dung dịch thu được được làm nguội dưới 65°C trước khi bổ sung niken nitrat để tạo thành dung dịch kim loại cuối cùng. Nền đã được ép đùn được tẩm với dung dịch này ở độ ẩm mới chớm. Nền đã được tẩm được làm khô ở nhiệt độ 120°C, và sau đó được nung ở nhiệt độ 510°C. Chất xúc tác thành phẩm, được xác định là chất xúc tác C, có hàm lượng titan oxit danh định bằng 5% khối lượng, và hàm lượng kim loại danh định bằng 5% khối lượng Mo và 0,25% khối lượng Ni. Tính chất của chất xúc tác là như được xác định trong Bảng 1 dưới đây.

Ví dụ 4

Bột nhôm oxit đã được làm khô được điều chế như được mô tả trong Ví dụ 1 trên đây. Bột nhôm oxit (2700 g) được trộn với dung dịch gốc nước của axit nitric (28 g) titan sulfat (80g) và nước (2550 g) trong thiết bị trộn theo mẻ. Hỗn hợp ướt được ép đùn thông qua các nút có đường kính lỗ danh định bằng 1,3 mm. Các hạt đã được ép đùn được làm khô ở nhiệt độ 120°C, và sau đó được nung ở nhiệt độ 1000°C để tạo ra vật liệu nền đã được ép đùn có giá trị R bằng 0,58.

Dung dịch tẩm được điều chế bằng cách trộn nước (1500 g), axit phosphoric 75% (170 g), molypden trioxit (400 g), và niken nitrat 13% (100 g). Nước, axit phosphoric 75% và molypden trioxit trước tiên được bổ sung và được gia nhiệt ở nhiệt độ 90°C trong 1 giờ. Dung dịch thu được được làm nguội dưới 65°C trước khi bổ sung niken nitrat để tạo thành dung dịch kim loại cuối cùng. Nền đã được ép đùn được tẩm với dung dịch này ở độ ẩm mới chớm. Nền đã được tẩm được làm khô ở nhiệt độ 120°C, và sau đó được nung ở nhiệt độ 510°C. Chất xúc tác thành phẩm, được xác định là chất xúc tác D, có hàm lượng kim loại hoạt tính danh định bằng 5% khối lượng Mo và 0,25% khối lượng Ni và 0,5% khối lượng titan oxit. Tính chất của chất xúc tác là như được xác định trong Bảng 1 dưới đây.

Bảng 1 – Tính chất xúc tác của chất xúc tác A-D

| | Chất xúc tác A | Chất xúc tác B | Chất xúc tác C | Chất xúc tác D |
|---|---|---|---|---|
| Hàm lượng titan oxit, % khối lượng | 0 | 3 | 5 | 0,5 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| SA, m2/g | 107 | 100 | 116 | 121 |
| PV, cm3/g | 0,76 | 0,78 | 0,87 | 0,83 |
| PSD, % thể tích | | | | |
| <100 Å | 0,6 | 0,0 | 0,0 | 0,2 |
| 100-200 Å | 23,2 | 2,6 | 17,6 | 21,4 |
| 200-500 Å | 47,2 | 81,0 | 49,7 | 53,9 |
| >500 Å | 29,0 | 16,4 | 32,7 | 24,3 |
| >1,000 Å | 23,0 | 13,0 | 21,4 | 17,6 |

Ví dụ 5

Chất xúc tác A, chất xúc tác E, được điều chế như được mô tả trong Ví dụ 2, ngoại trừ là nền được nung ở nhiệt độ thấp bằng 600°C. Cấu trúc lỗ của chất xúc tác nằm ngoài phân bố kích cỡ lỗ theo sáng chế. Tính chất xúc tác của Chất xúc tác E và các chất xúc tác như được bộc lộ trong Rocha et al. được thể hiện trong Bảng 2 dưới đây. Chất xúc tác E có giá trị R bằng 0,11.

Bảng 2: Tính chất của chất xúc tác E

| | Chất xúc tác E |
|---|---|
| SA, m2/g | 235 |
| PV, cm3/g | 0,67 |
| PSD, % thể tích | |
| <50 Å | 4,0 |
| 50-100 Å | 51,0 |
| 100-200 Å | 43,4 |
| 200-500 Å | 1,2 |
| >500 Å | 0,6 |

Ví dụ 6

Chất xúc tác A, B, C, D và E được thử nghiệm trong quy trình xử lý bằng hydro như được mô tả dưới đây trong bản mô tả này. Các viên chất xúc tác được nạp trong thiết bị phản ứng dòng chảy cả khối. Nguyên liệu cấp gồm dầu cặn khí quyển và hydro. Dầu cặn này có hàm lượng kim loại bằng 362 ppm V và 71 ppm Ni, hàm lượng lưu huỳnh bằng 4,6% khối lượng, và hàm lượng trong cặn vi cacbon (MCR) bằng 16,6% khối lượng. Nhiệt độ của thiết bị phản ứng được duy trì ở nhiệt độ 378°C, và tốc độ dòng chảy trong không gian trung bình theo giờ là 0,75 L/(L.giờ). Sản phẩm phản ứng được thu gom trong các lượng nhỏ 24 giờ và được phân tích hàm lượng kim loại, lưu huỳnh và MCR của nó. Các kết quả so sánh đối với sự chuyển hóa kim loại,

Lưu huỳnh và MCR được đưa ra trong Bảng 3 dưới đây. Các kết quả được đưa ra tại ba giá trị thời gian hoạt động (TOS) khác nhau (209, 401, và 785 giờ).

Bảng 3: Kết quả thử nghiệm chất xúc tác

| | Sự chuyển hóa vanadi, % | | | Sự chuyển hóa niken, % | | | Sự chuyển hóa lưu huỳnh, % | | | Sự chuyển hóa MCR, % | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 209 giờ | 401 giờ | 785 giờ | 209 giờ | 401 giờ | 785 giờ | 209 giờ | 401 giờ | 785 giờ | 209 giờ | 401 giờ | 785 giờ |
| Chất xúc tác A | 65,5 | 64,2 | 62,3 | 45,5 | 45,6 | 48,3 | 35,8 | 33,5 | 37,3 | 22,7 | 23,9 | 24,8 |
| Chất xúc tác B | 73,6 | 71,3 | 69,5 | 50,9 | 52,5 | 52,5 | 38,6 | 37,1 | 39,1 | 27,1 | 25,9 | 27,5 |
| Chất xúc tác C | 68,8 | 67,8 | 65,0 | 48,1 | 48,8 | 48,8 | 36,2 | 36,4 | 44,2 | 23,3 | 23,3 | 25,7 |
| Chất xúc tác D | 67,7 | 66,8 | 66,0 | 48,1 | 49,0 | 51,6 | 35,9 | 33,7 | 38,1 | 23,7 | 24,9 | 27,5 |
| Chất xúc tác E | 60,0 | 54,5 | 24,1 | 38,1 | 40,5 | 17,0 | 68,6 | 66,1 | 16,6 | 38,6 | 36,0 | 12,5 |

Bảng 3 nêu trên cho thấy, chất xúc tác B, C và D, được trợ xúc tác bằng titan oxit với các lượng khác nhau và có cấu trúc lỗ theo sáng chế, thể hiện sự chuyển hóa kim loại cao hơn so với chất xúc tác A không chứa titan oxit. Đồng thời, sự chuyển hóa lưu huỳnh và MCR của chất xúc tác B, C và D theo sáng chế tăng khi so với sự chuyển hóa lưu huỳnh và MCR thu được bằng cách sử dụng chất xúc tác A. Chất xúc tác E được nung ở nhiệt độ thấp chứa 3% khối lượng titan oxit và có cấu trúc lỗ nằm ngoài cấu trúc lỗ mong muốn theo sáng chế. Bảng 4 nêu trên cho thấy, đặc tính loại bỏ kim loại của chất xúc tác E là kém hơn so với đặc tính của các chất xúc tác theo sáng chế (chất xúc tác B, C, và D). Ngoài ra, trong khi chất xúc tác E thể hiện đặc tính ban đầu tốt hơn để chuyển hóa lưu huỳnh và MCR khi so với chất xúc tác B, C và D theo sáng chế, đặc tính của chất xúc tác E để chuyển hóa kim loại, lưu huỳnh và MCR giảm nhanh một cách bất ngờ theo thời gian, chứng tỏ sự thiếu độ ổn định. Việc thiếu độ ổn định như vậy sẽ không được mong muốn trong việc tinh lọc các nguồn cấp hydrocacbon nặng với hàm lượng kim loại cao trên quy mô thương mại.

Có thể thực hiện các biến đổi, cải biến và thích ứng hợp lý theo sáng chế trong phạm vi phần bộc lộ đã được mô tả trên đây và các điểm yêu cầu bảo hộ đính kèm mà không đi trệch khỏi phạm vi của sáng chế.

## YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình điều chế vật liệu nền xốp để mang các kim loại có hoạt tính xúc tác thích hợp cho việc khử kim loại bằng hydro các phân đoạn hydrocacbon nặng chứa các kim loại trong các điều kiện xử lý bằng hydro, trong đó quy trình này bao gồm các bước:

a) điều chế titan oxit nhôm oxit có khả năng ép đùn có 5% khối lượng titan oxit hoặc ít hơn, tính theo tổng khối lượng của titan oxit nhôm oxit;

b) tùy ý, peptit hóa titan oxit nhôm oxit;

c) ép đùn titan oxit nhôm oxit để tạo thành khối đúc ép titan oxit nhôm oxit; và

d) nung khối đúc ép này ở nhiệt độ nằm trong phạm vi từ khoảng 960°C đến 1050°C trong khoảng 1 giờ đến khoảng 3 giờ để thu được chất nền đã nung, trong đó chất nền này có thể tích lỗ tổng cộng nằm trong phạm vi từ khoảng 0,7 đến khoảng 1,2 centimet khối cho mỗi gam, trong đó nhiều hơn 40% thể tích lỗ tổng cộng có các lỗ có đường kính lớn hơn 200 Å, khoảng 30% thể tích lỗ tổng cộng hoặc nhiều hơn có các lỗ nằm trong phạm vi từ khoảng 200 Å đến khoảng 500 Å và, nhiều hơn 10% thể tích lỗ tổng cộng có các lỗ có đường kính lớn hơn 1000 Å và trong đó chất nền chứa titan oxit nhôm oxit có 5% khối lượng titan oxit hoặc ít hơn tính theo tổng khối lượng của titan oxit nhôm oxit; trong đó các tính chất phân bố thể tích lỗ và kích cỡ lỗ của chất nền được xác định bởi phép đo độ xốp thủy ngân thấm qua sử dụng xốp kế thủy ngân ở áp suất nằm trong phạm vi từ khoảng áp suất khí quyển đến khoảng 400.000 kPa (4000 bar), với góc tiếp xúc $\theta = 140°$ và sức căng bề mặt thủy ngân là 0,47 N/m ở nhiệt độ 25°C.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó titan oxit nhôm oxit của chất nền chứa ít nhất 90% khối lượng nhôm oxit có giá trị R nằm trong phạm vi từ khoảng 0,4 đến khoảng 1,7, trong đó R là tỷ số giữa cường độ tích hợp của đỉnh nhiễu xạ tia X ở $2\theta = 32°$ và cường độ tích hợp của đỉnh nhiễu xạ tia X ở $2\theta = 46°$.

3. Quy trình theo điểm 1, trong đó nhôm oxit-titan oxit của bước (a) được tạo thành bằng cách:

(i) đồng kết tủa nhôm sulfat và titanyl sulfat với natri aluminat trong khi sử dụng lượng titanyl sulfat đủ để tạo ra chất nền cuối cùng chứa titan oxit nhôm oxit có 5% khối lượng titan oxit hoặc ít hơn; hoặc

(ii) trộn nhôm oxit và lượng titan oxit đủ để tạo ra chất nền chứa titan oxit nhôm oxit có 5% khối lượng titan oxit hoặc ít hơn tính theo tổng khối lượng của titan oxit nhôm oxit; hoặc

(iii) tẩm bột nhôm oxit với hợp chất titan với lượng đủ để tạo ra chất nền chứa titan oxit nhôm oxit có 5% khối lượng titan oxit hoặc ít hơn tính theo tổng khối lượng của titan oxit nhôm oxit.

4. Quy trình theo điểm 1, trong đó chất nền được nung ở nhiệt độ nằm trong phạm vi từ khoảng 980°C đến khoảng 1040°C.

5. Chất nền xúc tác chứa titan oxit nhôm oxit có 5% khối lượng titan oxit hoặc ít hơn tính theo tổng khối lượng của titan oxit nhôm oxit, chất nền này có thể tích lỗ tổng cộng nằm trong phạm vi từ khoảng 0,7 đến khoảng 1,2 $cm^3/g$ (cc/g), và phân bố thể tích lỗ sao cho nhiều hơn 40% thể tích lỗ tổng cộng có các lỗ có đường kính lớn hơn 200 Å, khoảng 30% thể tích lỗ tổng cộng hoặc nhiều hơn có các lỗ nằm trong phạm vi từ khoảng 200Å đến khoảng 500 Å, và nhiều hơn 10% thể tích lỗ tổng cộng có các lỗ có đường kính lớn hơn 1000 Å; trong đó các tính chất phân bố thể tích lỗ và kích cỡ lỗ của chất nền được xác định bởi phép đo độ xốp thủy ngân thấm qua sử dụng xốp kế thủy ngân ở áp suất nằm trong phạm vi từ khoảng áp suất khí quyển đến khoảng 400.000 kPa (4000 bar), với góc tiếp xúc $\theta = 140°$ và sức căng bề mặt thủy ngân là 0,47 N/m ở nhiệt độ 25°C.

6. Chất nền theo điểm 5, trong đó lượng titan oxit có mặt trong titan oxit nhôm oxit là lượng nằm trong phạm vi từ khoảng 2,5 đến khoảng 4,0% khối lượng titan oxit, tính theo tổng khối lượng của titan oxit nhôm oxit.

7. Chất nền theo điểm 5, trong đó chất nền này chứa ít nhất 90% khối lượng titan oxit nhôm oxit có giá trị R của nhôm oxit nằm trong phạm vi từ khoảng 0,4 đến

khoảng 1,7, trong đó R là tỷ số giữa cường độ tích hợp của đỉnh nhiễu xạ tia X ở $2\theta = 32^o$ và cường độ tích hợp của đỉnh nhiễu xạ tia X ở $2\theta = 46^o$.

8. Chất nền theo điểm 5, trong đó sự phân bố thể tích lỗ của chất nền được chọn từ nhóm bao gồm: từ khoảng 50% đến khoảng 90% thể tích lỗ tổng cộng là có các lỗ có đường kính lớn hơn 200 Å; từ khoảng 30% đến khoảng 80% thể tích lỗ tổng cộng là có các lỗ có đường kính nằm trong phạm vi từ khoảng 200 đến khoảng 500 Å; nhiều hơn 15% thể tích lỗ tổng cộng của chất nền có các lỗ có đường kính lớn hơn 1000Å; và trong đó các tính chất phân bố thể tích lỗ và kích cỡ lỗ của chất nền được xác định bởi phép đo độ xốp thủy ngân thấm qua sử dụng xốp kế thủy ngân ở áp suất nằm trong phạm vi từ khoảng áp suất khí quyển đến khoảng 400.000 kPa (4000 bar), với góc tiếp xúc, $\theta = 140°$ và sức căng bề mặt thủy ngân là 0,47 N/m ở nhiệt độ 25°C.

9. Phương pháp điều chế chất xúc tác có hoạt tính và độ ổn định cao để khử kim loại bằng hydro các phân đoạn hydrocacbon nặng chứa kim loại trong quy trình xử lý bằng hydro, trong đó phương pháp này bao gồm bước tẩm chất nền xốp đã được ép đùn với dung dịch gốc nước chứa ít nhất một chất xúc tác hoặc tiền chất của chất xúc tác bao gồm ít nhất một kim loại được chọn từ nhóm bao gồm kim loại thuộc Nhóm 6 của Bảng tuần hoàn; kim loại thuộc Nhóm 9 của Bảng tuần hoàn; và kim loại thuộc Nhóm 10 của Bảng tuần hoàn; và hỗn hợp của chúng; và tùy ý phospho, các chất đã nêu có khả năng phân hủy bởi nhiệt thành các oxit kim loại, và sau đó làm khô và nung chất nền đã được tẩm thu được để tạo ra chất xúc tác có nền, chất nền này được điều chế bởi quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3.

10. Chất xúc tác có hoạt tính và độ ổn định được cải thiện trong quy trình khử kim loại bằng hydro các hydrocacbon nặng, trong đó chất xúc tác này bao gồm:

a) chất nền nhôm oxit được ép đùn chứa titan oxit nhôm oxit có 5% khối lượng titan oxit hoặc ít hơn tính theo tổng khối lượng của titan oxit nhôm oxit; và

b) chất xúc tác hoặc tiền chất của chất xúc tác chứa kim loại được chọn từ nhóm bao gồm: kim loại thuộc Nhóm 6 của Bảng tuần hoàn, kim loại thuộc Nhóm 9 của Bảng tuần hoàn, kim loại thuộc Nhóm 10 của Bảng tuần hoàn, và hỗn hợp của chúng; và tùy ý phospho;

trong đó chất nền có diện tích bề mặt nằm trong phạm vi từ khoảng 50 đến khoảng 150 $m^2/g$, và thể tích lỗ tổng cộng nằm trong phạm vi từ khoảng 0,7 đến khoảng 1,2 centimet khối cho mỗi gam, trong đó nhiều hơn 40% thể tích lỗ tổng cộng có các lỗ có đường kính lớn hơn 200 Å, khoảng 30% thể tích lỗ tổng cộng hoặc nhiều hơn có các lỗ nằm trong phạm vi từ khoảng 200 Å đến khoảng 500 Å, và nhiều hơn 10% thể tích lỗ tổng cộng có các lỗ có đường kính lớn hơn 1000 Å; trong đó các tính chất phân bố thể tích lỗ và kích cỡ lỗ của chất nền được xác định bởi phép đo độ xốp thủy ngân thấm qua sử dụng xốp kế thủy ngân ở áp suất nằm trong phạm vi từ khoảng áp suất khí quyển đến khoảng 400.000 kPa (4000 bar), với góc tiếp xúc $\theta = 140°$ và sức căng bề mặt thủy ngân là 0,47 N/m ở nhiệt độ 25°C.

11. Chất xúc tác theo điểm 10, trong đó chất nền đã nung chứa titan oxit nhôm oxit chứa ít nhất 90% khối lượng nhôm oxit có giá trị R nằm trong phạm vi từ khoảng 0,4 đến khoảng 1,7, trong đó R là tỷ số giữa cường độ tích hợp của đỉnh nhiễu xạ tia X ở $2\theta = 32°$ và cường độ tích hợp của đỉnh nhiễu xạ tia X ở $2\theta = 46°$.

12. Chất xúc tác theo điểm 10, trong đó ít nhất một chất xúc tác hoặc tiền chất của chất xúc tác nêu trên chứa kim loại được chọn từ nhóm bao gồm: coban, niken, molypden, và hỗn hợp của chúng; và tùy ý phospho.

13. Chất xúc tác theo điểm 10, trong đó sự phân bố thể tích lỗ của chất nền được chọn từ nhóm bao gồm: từ khoảng 50% đến khoảng 90% thể tích lỗ tổng cộng của chất nền là có các lỗ có đường kính lớn hơn 200 Å; từ khoảng 30% đến khoảng 80% thể tích lỗ tổng cộng là có các lỗ có đường kính nằm trong phạm vi từ khoảng 200 đến khoảng 500 Å; nhiều hơn 15% thể tích lỗ tổng cộng của chất nền có các lỗ có đường kính lớn hơn 1000 Å; và trong đó các tính chất phân bố thể tích lỗ và kích cỡ lỗ của chất nền được xác định bởi phép đo độ xốp thủy ngân thấm qua sử

dụng xốp kế thủy ngân ở áp suất nằm trong phạm vi từ khoảng áp suất khí quyển đến khoảng 400.000 kPa (4000 bar), với góc tiếp xúc θ = 140° và sức căng bề mặt thủy ngân bằng 0,47 N/m ở nhiệt độ 25°C.

14. Quy trình xử lý bằng hydro nguyên liệu cấp hydrocacbon nặng chứa ít nhất một trong số các kim loại, lưu huỳnh và cặn vi cacbon để làm giảm hàm lượng hoặc để loại bỏ ít nhất một trong số các kim loại, lưu huỳnh và cặn vi cacbon này, trong đó quy trình này bao gồm bước cho nguyên liệu cấp hydrocacbon nặng tiếp xúc với chất xúc tác theo điểm 10 trong các điều kiện của quy trình xử lý bằng hydro bao gồm nhiệt độ phản ứng nằm trong phạm vi từ khoảng 300° đến khoảng 450°C, áp suất hydro nằm trong phạm vi từ khoảng 2500 kPa đến khoảng 20.000 kPa (khoảng 25 đến khoảng 200 bar), tỷ lệ $H_2$:dầu nằm trong phạm vi từ khoảng 150 đến khoảng 1500 N1/1, và tốc độ dòng chảy trong không gian nằm trong phạm vi từ khoảng 0,1 đến 5 giờ$^{-1}$.

15. Quy trình theo điểm 14, trong đó nguyên liệu cấp hydrocacbon nặng chứa kim loại được chọn từ nhóm bao gồm niken, vanadi và hỗn hợp của chúng.