



(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)



1-0051418

(51)⁷ B01J 21/06; B01J 21/04

(13) B

(21) 1-2015-00200

(22) 20/06/2013

(86) PCT/US2013/046753 20/06/2013

(87) WO 2013/192394 27/12/2013

(30) 61/662,003 20/06/2012 US

(45) 25/09/2025 450

(43) 25/05/2015 326A

(73) Advanced Refining Technologies LLC (US)

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

(72) HE, Rong (CN); PLECHA, Stanislaw (US); KRISHNAMOORTHY, Meenakshi, S. (IN); PATEL, Bharat, M. (US).

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

(54) QUY TRÌNH ĐIỀU CHẾ VẬT LIỆU MANG XÓP, CHẤT MANG XÚC TÁC ĐƯỢC ĐIỀU CHẾ BẰNG QUY TRÌNH NÀY, PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ CHẤT XÚC TÁC ĐỂ KHỬ LƯU HUỖNH BẰNG HYĐRO CHO NGUYÊN LIỆU HYDROCACBON CỦA DẦU CẶN VÀ CHẤT XÚC TÁC ĐƯỢC SẢN XUẤT BẰNG PHƯƠNG PHÁP NÀY

(21) 1-2015-00200

(57) Sáng chế đề cập đến chất mang xúc tác được cải thiện, chất xúc tác được mang, và phương pháp điều chế và sử dụng chất xúc tác này để khử lưu huỳnh bằng hydro cho nguyên liệu hydrocacbon của dầu cặn. Chất mang xúc tác bao gồm titan oxit-nhôm oxit có titan oxit với lượng nhỏ hơn hoặc bằng 5% và có trên 70% thể tích lỗ của nó là các lỗ có đường kính nằm trong khoảng từ 70Å đến 130Å và dưới 2% là các lỗ có đường kính trên 1000Å. Chất xúc tác được điều chế từ chất mang chứa kim loại hoặc hợp chất kim loại của các nhóm 6, 9 và 10, và tùy ý cả phospho, được mang trên chất mang là titan oxit-nhôm oxit. Chất xúc tác theo sáng chế có độ chuyển hóa lưu huỳnh và MCR được cải thiện trong quy trình xử lý bằng hydro.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến việc xử lý bằng hydro có chất xúc tác cho dòng cấp dầu cặn. Cụ thể là, sáng chế này đề cập đến phương pháp điều chế chất mang xúc tác cải thiện, chất xúc tác khử lưu huỳnh bằng hydro cải thiện được điều chế bằng cách sử dụng chất mang này và quy trình khử lưu huỳnh bằng hydro cho nguyên liệu hydrocacbon trong khi đồng thời giảm hàm lượng cặn vi cacbon của nguyên liệu đã xử lý bằng cách sử dụng chất xúc tác nêu trên.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Nguyên liệu hydrocacbon thường được đốt làm nhiên liệu. Khi nguyên liệu hydrocacbon này chứa lưu huỳnh, thì việc đốt nguyên liệu này sẽ tạo ra chất gây ô nhiễm cho không khí ở dạng khí lưu huỳnh oxit. Trong công nghiệp tinh chế dầu mỏ, việc nâng cấp dầu chứa lưu huỳnh và các phần cặn như dầu nặng và dầu cặn bằng cách xử lý bằng hydro để giảm hàm lượng lưu huỳnh của các phần cặn này thường được mong đợi.

Trong quy trình xử lý bằng hydro, nguyên liệu hydrocacbon được cho tiếp xúc với chất xúc tác chuyển hóa bằng hydro với sự có mặt của hydro ở áp suất và nhiệt độ cao. Chất xúc tác được sử dụng trong quy trình xử lý bằng hydro này thường bao gồm kim loại có hoạt tính xúc tác thuộc các nhóm 6, 9 và 10 trong Bảng tuần hoàn và thường được mang trên chất mang được điều chế chủ yếu từ nhôm oxit. Để khử được lưu huỳnh, điều kiện vận hành điển hình của quy trình xử lý bằng hydro bao gồm nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 300°C đến 480°C và áp suất nằm trong khoảng từ 20 đến 200 bar (2 đến 20MPa), tốc độ cấp hydro nằm trong khoảng từ 90 đến 2500 lít

chuẩn khí hydro trên một lít (NI/l) dầu cấp, và chất xúc tác như niken hoặc coban và molypden hoặc vonfram trên chất mang chủ yếu là nhôm oxit.

Ngoài việc nâng cấp nguyên liệu dầu nặng hoặc dầu cặn để giảm lượng lưu huỳnh, việc nâng cấp nguyên liệu hydrocacbon để tạo ra cặn cacbon thấp rất được mong đợi.

Cặn cacbon là phép đo xu hướng hydrocacbon tạo thành cốc. Được biểu diễn bằng tỷ lệ phần trăm khối lượng, cặn cacbon có thể được xác định như là cặn vi cacbon (microcarbon residue - MCR). Hàm lượng MCR trong nguyên liệu cặn đã xử lý bằng hydro là thông số quan trọng do cặn đã xử lý bằng hydro thường là nguyên liệu cấp cho bộ phận cốc hóa hoặc bộ phận cracking xúc tác lưu chất (fluid catalytic cracking: FCC). Việc giảm hàm lượng MCR trong cặn đã xử lý bằng hydro làm giảm lượng cốc giá trị thấp tạo ra trong bộ phận cốc hóa và làm tăng lượng xăng tạo ra trong bộ phận FCC.

Cuối cùng, vẫn có nhu cầu phát triển chế phẩm xúc tác khử lưu huỳnh bằng hydro tốt cho nguyên liệu dầu nặng và dầu cặn trong khi đồng thời tạo ra sự chuyển hóa MCR được cải thiện trong quy trình xử lý bằng hydro.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế dựa vào phát hiện rằng việc sử dụng chất mang là titan oxit-nhôm oxit kết tủa đồng thời có độ phân bố lỗ đặc hiệu tạo ra một cách ngoài mong đợi chất xúc tác cải thiện để khử lưu huỳnh bằng hydro cho nguyên liệu hydrocacbon, cụ thể là, nguyên liệu dầu cặn, trong quy trình xử lý bằng hydro so với việc khử lưu huỳnh bằng hydro sử dụng chất xúc tác được điều chế từ chất mang là nhôm oxit có độ phân bố lỗ tương tự hoặc gần như tương tự.

Ngoài ra, chất xúc tác theo sáng chế tạo ra hàm lượng MCR giảm trong phần cất của cặn. Phần cất hydrocacbon thu được từ quy trình xử lý bằng hydro bằng cách sử dụng chất xúc tác theo sáng chế có ưu điểm là có hàm lượng MCR giảm so với hàm lượng MCR của nguyên liệu hydrocacbon ban đầu. Hơn nữa, phần cất hydrocacbon thu được từ quy trình xử lý bằng hydro bằng cách sử dụng chất xúc tác theo sáng chế bất

ngờ có hàm lượng MCR giảm khi so sánh hàm lượng MCR thu được bằng cách sử dụng chất xúc tác khử lưu huỳnh bằng hydro có độ phân bố lỗ tương tự hoặc gần như tương tự và được điều chế từ chất mang chỉ chứa nhôm oxit.

Theo một khía cạnh của sáng chế, chất mang xúc tác để điều chế chất xúc tác khử lưu huỳnh bằng hydro cải thiện được đề xuất. Chất mang xúc tác này bao gồm titan oxit-nhôm oxit kết tủa đồng thời có titan oxit với lượng nhỏ hơn hoặc bằng 5% khối lượng, tính trên tổng khối lượng của titan oxit-nhôm oxit, và có độ phân bố lỗ sao cho ít nhất 70% thể tích trong thể tích lỗ của nó là các lỗ có đường kính nằm trong khoảng từ 70Å đến 130Å, dưới 5% thể tích lỗ là các lỗ có đường kính trên 300Å, và dưới 2% thể tích lỗ là các lỗ có đường kính trên 1000Å.

Theo một khía cạnh khác của sáng chế, quy trình điều chế chất xúc tác khử lưu huỳnh bằng hydro cải thiện được đề xuất. Chất xúc tác này được điều chế từ vật liệu mang xúc tác bao gồm titan oxit-nhôm oxit kết tủa đồng thời có titan oxit với lượng nhỏ hơn hoặc bằng 5% khối lượng, tính trên tổng khối lượng của titan oxit-nhôm oxit. Chất xúc tác theo sáng chế được điều chế bằng cách tẩm kim loại hoặc hợp chất tiền kim loại có hoạt tính xúc tác thuộc các nhóm 6, 9 và 10, và tùy ý, hợp chất photpho, trên chất mang theo sáng chế.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất chất xúc tác khử lưu huỳnh bằng hydro cải thiện để làm giảm hàm lượng lưu huỳnh trong nguyên liệu hydrocacbon của dầu cặn trong quy trình xử lý bằng hydro.

Theo một khía cạnh khác nữa, sáng chế đề xuất chất xúc tác xử lý bằng hydro cải thiện có khả năng làm giảm hàm lượng lưu huỳnh trong nguyên liệu hydrocacbon của dầu cặn trong quy trình xử lý bằng hydro trong khi đồng thời làm giảm hàm lượng cặn vi cacbon (MCR) trong phần cất hydrocacbon đã xử lý bằng hydro.

Sáng chế cũng đề xuất phương pháp điều chế chất mang là titan oxit-nhôm oxit kết tủa đồng thời có độ phân bố kích thước lỗ riêng.

Theo một khía cạnh khác nữa của sáng chế, quy trình xử lý bằng hydro được cải thiện bằng cách sử dụng chế phẩm xúc tác mang theo sáng chế được đề xuất.

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

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế đề xuất chế phẩm xúc tác bao gồm kim loại hoặc hợp chất tiền kim loại thuộc nhóm 6, 9 và 10 trong bảng tuần hoàn, và tùy ý cả hợp chất photpho, được mang trên chất mang là titan oxit-nhôm oxit kết tủa đồng thời. Theo một phương án của sáng chế, vật liệu mang được sử dụng để điều chế chất xúc tác theo sáng chế bao gồm titan oxit-nhôm oxit chứa titan oxit với lượng nhỏ hơn hoặc bằng 5% khối lượng, tính trên tổng khối lượng của chế phẩm titan oxit-nhôm oxit. Theo một phương án khác của sáng chế, vật liệu mang bao gồm titan oxit với lượng nhỏ hơn 5% khối lượng, tính trên tổng khối lượng của chế phẩm titan oxit-nhôm oxit. Theo một phương án khác nữa của sáng chế, vật liệu mang bao gồm titan oxit với lượng nằm trong khoảng từ 0,3 đến 4,5% khối lượng, tính trên tổng khối lượng của chế phẩm titan oxit-nhôm oxit.

Chất mang là titan oxit-nhôm oxit theo sáng chế nói chung bao gồm titan oxit-nhôm oxit kết tủa đồng thời với lượng ít nhất là 90% khối lượng như được mô tả trong bản mô tả này. Tốt hơn là, vật liệu mang này bao gồm titan oxit-nhôm oxit với lượng ít nhất là 95% khối lượng, tốt nhất là, lớn hơn 99% khối lượng, tỷ lệ phần trăm này là tính trên tổng phần trăm khối lượng của chất mang. Do đó, vật liệu mang có thể “gồm chủ yếu là” titan oxit-nhôm oxit kết tủa đồng thời như được mô tả trong bản mô tả này. Cụm từ “gồm chủ yếu là” như được sử dụng trong bản mô tả này đối với chế phẩm của vật liệu mang được sử dụng trong bản mô tả này để chỉ báo rằng vật liệu mang có thể chứa titan oxit-nhôm oxit kết tủa đồng thời và các thành phần khác, miễn là các thành phần khác này không tác động hoặc ảnh hưởng rõ rệt đến tính chất xúc tác của chế phẩm xúc tác chuyển hóa hydro thành phẩm.

Ưu điểm là, chất mang là titan oxit-nhôm oxit theo sáng chế có tính chất riêng về diện tích bề mặt, thể tích lỗ và sự phân bố theo thể tích.

Đối với mục đích của sáng chế, thể tích lỗ có thể được đo bằng cách sử dụng phép đo độ xốp bằng nitơ và phép đo độ xốp bằng cách thấm thủy ngân. Thường thì, các lỗ có đường kính nhỏ hơn hoặc bằng 1000Å được đo bằng cách sử dụng phép đo độ xốp bằng nitơ còn các lỗ có đường kính lớn hơn 1000Å được đo bằng cách sử dụng phép đo độ xốp bằng cách thấm thủy ngân.

Như được mô tả trong bản mô tả này, thể tích lỗ là thể tích chất lỏng được hấp phụ vào trong cấu trúc lỗ của mẫu ở áp suất hơi bão hòa, với giả định là chất lỏng đã hấp phụ có tỷ trọng giống như tỷ trọng khối của chất lỏng này. Chất lỏng dùng cho phép đo độ xốp bằng nitơ là nitơ lỏng. Quy trình đo thể tích lỗ bằng cách hút thấm vật lý nitơ là như được bộc lộ và mô tả trong ấn phẩm D. H. Everett and F. S. Stone, *Proceedings of Tenth Symposium of Colston Research Society*, Bristol, England: Academic Press, March 1958, pp. 109-110.

Phép đo bằng thủy ngân đối với thể tích lỗ và độ phân bố kích thước lỗ của vật liệu mang là nhôm oxit được nêu trong sáng chế có thể thu được bằng cách sử dụng máy đo độ xốp bằng thủy ngân thích hợp bất kỳ có khả năng vận hành trong khoảng áp suất từ áp suất khí quyển đến khoảng 4000 bar (400MPa), với góc tiếp xúc $\theta = 140^\circ$, và sức căng bề mặt của thủy ngân bằng 0,49N/m ở nhiệt độ trong phòng.

Diện tích bề mặt như được định nghĩa trong bản mô tả này được xác định bằng phân tích diện tích bề mặt BET. Phương pháp BET đo diện tích bề mặt đã được mô tả chi tiết trong ấn phẩm Brunauer, Emmett and Teller in *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309-319, ấn phẩm này được kết hợp vào bản mô tả này bằng cách viện dẫn.

Diện tích bề mặt của chất mang là titan oxit-nhôm oxit theo sáng chế nằm trong khoảng từ 180m²/g đến 300m²/g. Theo một phương án ưu tiên của sáng chế, diện tích bề mặt của chất mang là titan oxit-nhôm oxit nằm trong khoảng từ 220m²/g đến 280m²/g.

Chất mang là titan oxit-nhôm oxit theo sáng chế có tổng thể tích lỗ nằm trong khoảng từ 0,5cc/g đến 1,1cc/g. Theo một phương án ưu tiên của sáng chế, tổng thể tích lỗ của chất mang nằm trong khoảng từ 0,6cc/g đến 0,8cc/g.

Chất mang theo sáng chế có độ phân bố thể tích lỗ riêng sao cho nhìn chung thì ít nhất 70% trong tổng thể tích lỗ là các lỗ có đường kính nằm trong khoảng từ 70Å đến 130Å, dưới 5% trong tổng thể tích lỗ là các lỗ có đường kính trên 300Å, như được xác định bằng phép đo độ xốp bằng nitơ, và dưới 2% trong tổng thể tích lỗ là các lỗ có đường kính trên 1000Å, như được xác định bằng phép đo độ xốp bằng cách thấm thủy ngân.

Theo một phương án của sáng chế, ít nhất 79% trong tổng thể tích lỗ của chất mang là titan oxit-nhôm oxit kết tủa đồng thời là các lỗ có đường kính nằm trong khoảng từ 70Å đến 130Å.

Theo một phương án khác của sáng chế, khoảng từ 0,4 đến 1,5% trong tổng thể tích lỗ của chất mang là titan oxit-nhôm oxit kết tủa đồng thời là các lỗ có đường kính trên 1000Å.

Chất mang là titan oxit-nhôm oxit theo sáng chế này được điều chế bằng cách kết tủa đồng thời nhôm sulfat nước và một lượng titan sulfat đủ để tạo ra titan oxit với lượng nhỏ hơn hoặc bằng 5% khối lượng trong bột titan oxit-nhôm oxit kết tủa đồng thời. Theo phương án này, nhôm sulfat và titan sulfat được trộn với dòng nước chứa natri aluminat và được giữ ở độ pH nằm trong khoảng từ 7,5 đến 10,0 và nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50°C đến 80°C để kết tủa bột titan oxit-nhôm oxit. Bột đã kết tủa được lọc, rửa bằng nước và sấy ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 150°C đến khoảng 250°C cho đến khi thu được bột có hàm lượng ẩm nằm trong khoảng từ 20% khối lượng đến 40% khối lượng, như được phân tích bằng máy phân tích độ ẩm ở nhiệt độ 955°C.

Sau đó, bột titan oxit-nhôm oxit khô được xử lý với chất giải keo để giải keo bột nhôm oxit. Chất giải keo thích hợp bao gồm, nhưng không bị giới hạn ở, axit monobazơ mạnh (ví dụ, axit nitric, axit clohydric và axit tương tự); axit hữu cơ (ví dụ, axit formic, axit axetic, axit propionic và axit tương tự); và bazơ nước (ví dụ, amoni hydroxit và hydroxit tương tự). Sau đó, bột nhôm oxit đã giải keo được ép đùn và sấy ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100°C đến 150°C trong khoảng thời gian từ 30 phút đến 3 giờ.

Sau đó, sản phẩm ép đùn khô được nung ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 500°C đến 900°C trong khoảng thời gian từ 1 giờ đến 3 giờ để thu được chất mang thành phẩm có cấu trúc lỗ theo yêu cầu. Tốt hơn là, sản phẩm ép đùn khô được nung ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 650°C đến 870°C trong khoảng thời gian từ 1 đến 2 giờ để thu được chất mang thành phẩm.

Chất mang đã ép đùn theo sáng chế có thể có nhiều dạng hình học khác nhau, như hình trụ, hình vòng, và hình đa thùy đối xứng và/hoặc không đối xứng, ví dụ, ba hoặc bốn thùy. Kích thước danh nghĩa của sản phẩm ép đùn có thể thay đổi. Đường kính thường nằm trong khoảng từ 1mm đến 3mm, và chiều dài nằm trong khoảng từ 1mm đến 30mm. Theo một phương án của sáng chế, đường kính nằm trong khoảng từ 1,1mm đến 1,2mm và chiều dài nằm trong khoảng từ 2mm đến 6mm. Như sẽ được hiểu bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực xúc tác, thì các hạt xúc tác được tạo ra từ chất mang sẽ có kích thước và hình dạng tương tự như chất mang.

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

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

Theo một phương án ưu tiên của sáng chế, hỗn hợp của các chất xúc tác niken và molypden được ưu tiên. Theo một phương án ưu tiên hơn của sáng chế, chất xúc tác

thu được chứa Mo với nồng độ nằm trong khoảng từ 5,0 đến 12,0% khối lượng và Ni với nồng độ nằm trong khoảng từ 1,0 đến 6,0% khối lượng, % khối lượng này là tính trên tổng khối lượng của chế phẩm xúc tác.

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

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

Chế phẩm xúc tác theo sáng chế còn có thể bao gồm thành phần phospho. Trong trường hợp này, dung dịch tấm cũng có thể chứa hợp chất phospho, ví dụ, axit phosphoric, phosphat, và chất tương tự, ngoài các kim loại hoặc hợp chất tiền kim loại có hoạt tính xúc tác mong muốn. Nồng độ phospho nằm trong khoảng lên đến 3,5% khối lượng, tính dưới dạng phospho nguyên tố, dựa trên tổng khối lượng chế phẩm xúc tác, thích hợp để sử dụng trong chất xúc tác theo sáng chế. Theo một phương án ưu tiên của sáng chế, nồng độ phospho nằm trong khoảng từ 0,3 đến 3,0% khối lượng phospho, tính dưới dạng phospho nguyên tố, dựa trên tổng khối lượng chế phẩm xúc tác, hữu ích trong chất xúc tác theo sáng chế.

Sau khi xử lý chất mang bằng dung dịch nước của kim loại hoặc tiền hợp chất có hoạt tính xúc tác, chất xúc tác tùy ý được sấy ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100°C đến 200°C trong khoảng thời gian từ 30 phút đến 2 giờ. Sau đó, chất xúc tác khô được nung ở nhiệt độ và 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. Theo một phương án của sáng chế, chất xúc tác được nung ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 300°C đến 600°C trong khoảng thời gian từ 30 phút đến 3 giờ. Theo một phương án ưu tiên của sáng chế, chất xúc tác được nung ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 450°C đến 550°C trong khoảng thời gian từ 1 giờ đến 2 giờ.

Như sẽ rõ đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này, có một loạt các thay đổi đối với phương pháp tẩm được sử dụng để mang kim loại có hoạt tính xúc tác trên chất mang xúc tác. Có thể áp dụng nhiều bước tẩm hoặc các dung dịch tẩm có thể chứa một hoặc nhiều thành phần hoặc tiền chất cần kết lắng, hoặc một phần của nó. Phương pháp nhúng, phương pháp phun và phương pháp tương tự có thể được sử dụng thay cho kỹ thuật tẩm. Trong trường hợp nhiều bước tẩm, nhúng, và bước tương tự, thì bước sấy và/hoặc nung có thể được thực hiện dưới dạng bước trung gian.

Chất xúc tác theo sáng chế có hoạt tính xúc tác và độ ổn định tăng để khử lưu huỳnh bằng hydro cho nguyên liệu dầu cặn trong quy trình xử lý bằng hydro. Quy trình xúc tác theo sáng chế này về cơ bản tập trung vào các nguyên liệu dầu cặn trái ngược với nguyên liệu khí-dầu. Dầu cặn thường có hàm lượng kim loại lớn hơn 10 phần triệu, trong khi khí-dầu gần như luôn có hàm lượng kim loại nhỏ hơn 10 phần triệu. Do đó, nguyên liệu điển hình hữu ích trong sáng chế này là “dầu nặng” bao gồm, nhưng không bị giới hạn ở, dầu thô ở đáy cột chưng cất ở áp suất khí quyển (dầu thô đã khử hoặc dầu cặn trong cột chưng cất ở áp suất khí quyển), hoặc dầu cặn ở đáy cột chưng cất trong chân không (dầu cặn chân không). Các kim loại này được cho là có mặt dưới dạng hợp chất hữu cơ kim loại, có thể có cấu trúc kiểu porphyrin hoặc kiểu chelat, nhưng nồng độ của các kim loại được đề cập trong bản mô tả này được tính theo phần triệu kim loại tinh khiết.

Chất xúc tác theo sáng chế tạo ra độ chuyển hóa cặn vi cacbon (MCR) tăng trong quy trình xử lý bằng hydro trong điều kiện khử lưu huỳnh bằng hydro. Do đó, phần cặn hydrocacbon đã khử lưu huỳnh bằng hydro thu được có hàm lượng MCR giảm đi so với hàm lượng MCR của nguyên liệu dầu cặn ban đầu. Hơn nữa, các phần cặn hydrocacbon đã xử lý bằng hydro thu được bằng cách sử dụng chất xúc tác theo sáng chế bất ngờ có MCR giảm so với MCR có thể thu được bằng cách sử dụng chất xúc tác khử lưu huỳnh bằng hydro điều chế từ chất mang chỉ chứa nhôm oxit hoặc nhôm oxit kết hợp với các chất vô cơ chịu lửa khác như silic oxit và magie oxit.

Quy trình xử lý bằng hydro sử dụng chế phẩm xúc tác theo sáng chế có thể được thực hiện trong điều kiện của quy trình khử lưu huỳnh bằng hydro trong bộ phận nhờ

đó có được sự tiếp xúc chặt chẽ của chế phẩm xúc tác với nguyên liệu chứa dầu cặn nêu trên và khí chứa hydro tự do, để tạo ra phần cặn chứa hydrocacbon với mức lưu huỳnh giảm. Theo một phương án ưu tiên của sáng chế, quy trình xử lý bằng hydro được thực hiện bằng cách sử dụng tầng xúc tác cố định. Quy trình xử lý bằng hydro này có thể được thực hiện theo quy trình gián đoạn hoặc quy trình liên tục bằng cách sử dụng một hoặc nhiều tầng xúc tác cố định hoặc nhiều bộ phận phản ứng kiểu tầng cố định song song hoặc nối tiếp.

Điều kiện điển hình của quy trình khử lưu huỳnh bằng hydro hữu ích trong sáng chế bao gồm, nhưng không bị giới hạn ở, nhiệt độ nằm trong khoảng từ 300°C đến 450°C, áp suất hydro nằm trong khoảng từ 120 đến 200 bar (2 đến 20MPa), tỷ lệ H₂:dầu (hoặc nguyên liệu hydrocacbon của dầu cặn) nằm trong khoảng từ 250 đến 1400Nl/l (lít chuẩn khí hydro trên một lít dầu cấp), và vận tốc trong không gian (giờ⁻¹) nằm trong khoảng từ 0,2 đến 2,0. Theo một phương án của sáng chế, điều kiện vận hành của quy trình khử lưu huỳnh nguyên liệu hydrocacbon bao gồm nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 371°C đến 388°C, áp suất hydro nằm trong khoảng từ 138 đến 158 bar (13,8 đến 15,8MPa), và tốc độ cấp hydro nằm trong khoảng từ 880 đến 900 lít chuẩn trên một lít dầu cấp.

Để minh họa thêm cho sáng chế này và các ưu điểm của nó, các ví dụ cụ thể dưới đây sẽ được thực hiện. Các ví dụ này được nêu ra để minh họa cụ thể cho sáng chế được yêu cầu bảo hộ. Tuy nhiên, cần hiểu là, sáng chế không nhằm bị giới hạn ở các chi tiết cụ thể được nêu trong các ví dụ đó.

Tất cả các phần và tỷ lệ phần trăm trong các ví dụ cũng như phần còn lại của bản mô tả mà liên quan đến thành phần chất rắn hoặc nồng độ là tính theo khối lượng trừ phi 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 mà liên quan đến thành phần chất khí là tính theo mol hoặc theo thể tích trừ phi có quy định khác.

Hơn nữa, khoảng số bất kỳ được trích dẫn trong bản mô tả này hoặc trong các điểm yêu cầu bảo hộ, chẳng hạn như số tượng trưng cho một tập hợp các tính chất, đơn vị đo, điều kiện, trạng thái vật lý hoặc tỷ lệ phần trăm cụ thể, được nhằm để kết hợp về

mặt ngữ nghĩa một cách rõ ràng ở đây bằng cách viện dẫn hoặc bằng cách khác, một số bất kỳ nằm trong khoảng này, kể cả tập con bất kỳ của các số nằm trong khoảng bất kỳ được trích dẫn như vậy. Trừ phi có quy định khác hoặc không nhất quán với sáng chế, tất cả các khoảng được trích dẫn trong bản mô tả này đều bao gồm các điểm đầu, kể cả các điểm đầu trích dẫn một khoảng “giữa” hai giá trị.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1

Dung dịch nhôm sulfat, dung dịch titan sulfat và nước được trộn để tạo ra 50 galong dung dịch chứa nhôm 3,4% và titan 0,45%. Dung dịch nhôm và titan sulfat này được bổ sung vào thùng khuấy chứa lượng trữ 165 galong nước ở nhiệt độ 63°C. Đồng thời, dung dịch natri aluminat nước chứa nhôm 12% được bổ sung vào thùng khuấy để duy trì độ pH của huyền phù đặc bằng 8,4. Sau khi toàn bộ dung dịch nhôm và titan sulfat được bổ sung vào, thì tiếp tục cấp dung dịch natri aluminat để đưa độ pH của huyền phù đặc này đạt đến 9,2.

Huyền phù đặc được lọc để tách hỗn hợp titan oxit-nhôm oxit ra, hỗn hợp này sau đó được rửa trên băng lọc để loại natri và sulfat dư. Sau đó, bánh lọc thu được được sấy phun để thu được bột titan oxit-nhôm oxit chứa 3,5g titan oxit trên 100g titan oxit-nhôm oxit.

Ví dụ 2

Titan oxit-nhôm oxit thu được trong ví dụ 1 (5000g) được trộn với 52g axit nitric đậm đặc (70%) và 5107g nước trong 85 phút thành hỗn hợp ướt. Sau đó, hỗn hợp ướt này được ép đùn bằng cách sử dụng máy ép đùn bốn inso (10,16cm) thành sản phẩm ép đùn hình bốn thùy không đối xứng (đường kính danh nghĩa bằng 0,05 inso (0,127cm)). Sản phẩm ép đùn này được sấy qua đêm ở nhiệt độ 120°C trước khi được nung ở nhiệt độ 650°C trong 1 giờ trong dòng không khí có lưu lượng bằng 8 lít trên phút.

Sản phẩm ép đùn đã nung có các tính chất sau: diện tích bề mặt bằng 263m²/g;

tổng thể tích lỗ bằng 0,714cc/g; thể tích lỗ của các lỗ có đường kính nằm trong khoảng từ 70 đến 130Å bằng 79% tổng thể tích lỗ; thể tích lỗ của các lỗ có đường kính trên 300Å bằng 1,2% tổng thể tích lỗ; và thể tích lỗ của các lỗ có đường kính trên 1000Å bằng 0,52% tổng thể tích lỗ. Chất mang là titan oxit-nhôm oxit đã nung chứa titan oxit với lượng 3,5% khối lượng.

Ví dụ 3

Chất mang xúc tác là titan oxit-nhôm oxit được điều chế như được mô tả trong ví dụ 2 được tẩm bằng dung dịch kim loại nước chứa Mo 11,4%, Ni 3,1% và P 0,3%. Dung dịch nước này được điều chế bằng cách sử dụng molypden trioxit, niken cacbonat và axit phosphoric trong nước. Sản phẩm ép đùn ướt được chuyển lên khay nung và được bọc bằng màng nhôm có lỗ. Khay nung được đặt trong máy sấy ở nhiệt độ 120°C qua đêm.

Sau đó, sản phẩm ép đùn đã sấy khô được nung ở nhiệt độ 538°C trong 30 phút trong dòng không khí có lưu lượng bằng 8 lít trên phút. Chất xúc tác thành phẩm được ký hiệu là chất xúc tác A và chứa molypden 9,60%, niken 2,52%, titan 1,75%, và phospho 0,26%. Các tính chất của chất xúc tác này là như được mô tả trong bảng 1 dưới đây.

Ví dụ 4

Chất mang xúc tác là titan oxit-nhôm oxit được điều chế như được mô tả trong ví dụ 2 được tẩm bằng dung dịch kim loại nước chứa Mo 11,8%, Ni 3,2% và P 2,6%. Dung dịch này được điều chế từ molypden trioxit, niken cacbonat và axit phosphoric. Sản phẩm ép đùn ướt được chuyển lên khay nung và được bọc bằng màng nhôm có lỗ. Khay nung được đặt trong máy sấy ở nhiệt độ 120°C qua đêm.

Sau đó, sản phẩm ép đùn đã sấy khô được nung ở nhiệt độ 538°C trong 30 phút trong dòng không khí có lưu lượng bằng 8 lít trên phút. Chất xúc tác thành phẩm được ký hiệu là chất xúc tác B và chứa molypden 9,52%, niken 2,49%, titan 1,78%, và phospho 1,95%. Các tính chất của chất xúc tác này là như được mô tả trong bảng 1

dưới đây.

Ví dụ 5

Bột titan oxit-nhôm oxit được điều chế như được mô tả trong ví dụ 1 ngoại trừ một điểm là thùng khuấy chứa lượng trữ 234 galong nước. Bột titan oxit-nhôm oxit thành phẩm chứa 4,1g titan oxit trên 100g titan oxit-nhôm oxit. Chất mang là titan oxit-nhôm oxit được điều chế như được mô tả trong ví dụ 2 ngoại trừ một điểm là 5000g bột này được trộn với 136g axit nitric đậm đặc và 5275g nước chỉ trong 60 phút trước khi ép đùn, sấy và nung.

Sản phẩm ép đùn đã nung có các tính chất sau: diện tích bề mặt bằng 267m²/g; tổng thể tích lỗ bằng 0,674cc/g; thể tích lỗ của các lỗ có đường kính nằm trong khoảng từ 70 đến 130Å bằng 71% tổng thể tích lỗ; thể tích lỗ của các lỗ có đường kính trên 300Å bằng 1,78% tổng thể tích lỗ; và thể tích lỗ của các lỗ có đường kính trên 1000Å bằng 0,73% tổng thể tích lỗ.

Chất mang xúc tác là titan oxit-nhôm oxit được tẩm bằng dung dịch kim loại nước chứa Mo 11,4%, Ni 3,1% và P 0,3% và tiếp đó được nung ở nhiệt độ 510°C trong 1 giờ. Chất xúc tác thành phẩm được ký hiệu là chất xúc tác C và chứa molybden 8,74%, niken 2,20%, phospho 0,29% và titan 1,99%. Các tính chất của chất xúc tác này là như được mô tả trong bảng 1 dưới đây.

Bảng 1

Tính chất của chất mang được sử dụng trong chất xúc tác

	Chất xúc tác A	Chất xúc tác B	Chất xúc tác C
Hàm lượng titan oxit, % khối lượng	3,5	3,5	4,1
PSD, % thể tích			
từ 70 đến 130 Å	79%	79%	71%
>300 Å	1,20	1,20	1,78
từ 50 đến 200 Å	93,0	93,0	89,7
>1000 Å	0,52	0,52	0,73

Ví dụ so sánh 1

Bột nhôm oxit được kết tủa như được mô tả trong ví dụ 1 ngoại trừ một điểm là dung dịch nhôm sulfat chỉ được trộn với nước và không trộn với titan sulfat. Bột nhôm oxit thu được không chứa lượng có thể phát hiện nào của titan oxit.

Lượng bột nhôm oxit (5000g) được trộn với 134g axit nitric đậm đặc và 4961g nước trong 60 phút thành hỗn hợp ướt. Sau đó, hỗn hợp ướt này được ép đùn bằng cách sử dụng máy ép đùn bốn in-sơ (10,16cm) thành sản phẩm ép đùn hình bốn thùy không đối xứng (đường kính danh nghĩa bằng 0,05 in-sơ (0,127cm)). Sản phẩm ép đùn này được sấy qua đêm ở nhiệt độ 120°C trước khi được nung ở nhiệt độ 650°C trong 1 giờ trong dòng không khí có lưu lượng bằng 8 lít trên phút.

Sản phẩm ép đùn đã nung có các tính chất sau: diện tích bề mặt bằng 276m²/g; tổng thể tích lỗ bằng 0,746cc/g; thể tích lỗ của các lỗ có đường kính nằm trong khoảng từ 70 đến 130Å bằng 78% tổng thể tích lỗ; thể tích lỗ của các lỗ có đường kính trên 300Å bằng 1,10% tổng thể tích lỗ; và thể tích lỗ của các lỗ có đường kính trên 1000Å bằng 0,96% tổng thể tích lỗ. Xem bảng 2 dưới đây.

Sản phẩm ép đùn đã nung được tắm bằng dung dịch kim loại nước điều chế từ molypden trioxit, niken cacbonat và axit phosphoric để thu được chất xúc tác thành phẩm được ký hiệu là chất xúc tác so sánh 1 chứa molypden 8,49%, niken 2,37%, và phospho 0,22% với hàm lượng titan nhỏ hơn hàm lượng có thể phát hiện được.

Ví dụ so sánh 2

750g bột nhôm oxit kết tủa được điều chế như được mô tả trong ví dụ so sánh 1 ở trên được trộn với 8,9g axit nitric đậm đặc, 51,3g magie nitrat hexahydrat và 630g nước trong 20 phút thành hỗn hợp ướt. Sau đó, hỗn hợp ướt này được ép đùn bằng cách sử dụng máy ép đùn hai in-sơ (5,08cm) thành sản phẩm ép đùn hình bốn thùy không đối xứng (đường kính danh nghĩa bằng 0,05 in-sơ (0,127cm)). Sản phẩm ép đùn này được sấy ở nhiệt độ 204°C trong 2 giờ trước khi được nung ở nhiệt độ 650°C trong 1 giờ trong dòng không khí có lưu lượng bằng 0,5 lít trên phút để phân giải magie

nitrat thành magie oxit.

Sản phẩm ép đùn đã nung có các tính chất sau: diện tích bề mặt bằng $284\text{m}^2/\text{g}$; tổng thể tích lỗ bằng $0,82\text{cc/g}$; thể tích lỗ của các lỗ có đường kính nằm trong khoảng từ 70 đến $130\text{\AA}$ bằng 71% tổng thể tích lỗ; thể tích lỗ của các lỗ có đường kính trên $300\text{\AA}$ bằng 3,17% tổng thể tích lỗ; và thể tích lỗ của các lỗ có đường kính trên $1000\text{\AA}$ bằng 0,35% tổng thể tích lỗ. Sản phẩm ép đùn đã nung này chứa magie oxit với lượng 1,6% khối lượng.

Sản phẩm ép đùn đã nung được tắm bằng dung dịch kim loại nước điều chế từ molypđen trioxit, niken cacbonat và axit phosphoric để thu được chất xúc tác thành phẩm được ký hiệu là chất xúc tác so sánh 2 chứa molypđen 8,96% và niken 2,40%, P 0,83% và magie 0,85%. Các tính chất của chất xúc tác này là như được mô tả trong bảng 2 dưới đây.

Ví dụ so sánh 3

5000g bột nhôm oxit kết tủa được điều chế như được mô tả trong ví dụ so sánh 1 ở trên được trộn với 105g axit nitric đậm đặc, 114g hạt titan oxit mịn, và 3835g nước trong 70 phút thành hỗn hợp ướt. Hỗn hợp ướt này được ép đùn bằng cách sử dụng máy ép đùn bốn in-sơ ($10,16\text{cm}$) thành sản phẩm ép đùn hình bốn thùy không đối xứng. Sản phẩm ép đùn này được sấy qua đêm ở nhiệt độ 120°C trước khi được nung ở nhiệt độ 650°C trong 1 giờ trong dòng không khí có lưu lượng bằng 8 lít trên phút. Sản phẩm ép đùn đã nung có các tính chất sau: diện tích bề mặt bằng $263\text{m}^2/\text{g}$; tổng thể tích lỗ bằng $0,720\text{cc/g}$; thể tích lỗ của các lỗ có đường kính nằm trong khoảng từ 70 đến $130\text{\AA}$ bằng 79% tổng thể tích lỗ; thể tích lỗ của các lỗ có đường kính trên $300\text{\AA}$ bằng 1,0% tổng thể tích lỗ; và thể tích lỗ của các lỗ có đường kính trên $1000\text{\AA}$ bằng 0,22% tổng thể tích lỗ. Tỷ lệ phần trăm thể tích lỗ của các lỗ có đường kính nằm trong khoảng từ 50 đến $200\text{\AA}$, và trên $200\text{\AA}$ lần lượt bằng 93,0, và 1,85%. Sản phẩm ép đùn đã nung chứa titan oxit với lượng 3,5% sau khi nghiền đồng thời.

Sản phẩm ép đùn đã nung được tắm và nung ở nhiệt độ 350°C để tạo ra chất xúc

tác thành phẩm. Chất xúc tác này được ký hiệu là chất xúc tác so sánh 3 và chứa molybden 8,78% và niken 2,46%, titan 1,63% và phospho 0,22%. Các tính chất của chất xúc tác này là như được mô tả trong bảng 2 dưới đây.

Ví dụ so sánh 4

Bột titan oxit-nhôm oxit (1521g) được kết tủa như được mô tả trong ví dụ 1 ngoại trừ một điểm là nước trữ trong thùng khuấy ở nhiệt độ 57°C và chứa 3,6g titan oxit trên 100g titan oxit và nhôm oxit. Bột titan oxit-nhôm oxit này được trộn với 15,2g axit nitric đậm đặc và 1166g nước trong 5 phút thành hỗn hợp ướt. Sau đó, hỗn hợp ướt này được ép đùn bằng cách sử dụng máy ép đùn bốn inso (10,16cm) thành sản phẩm ép đùn hình bốn thùy không đối xứng (đường kính danh nghĩa bằng 0,05 inso (0,127cm)). Sản phẩm ép đùn được sấy qua đêm ở nhiệt độ 120°C trước khi được nung ở nhiệt độ 704°C trong 1 giờ. Sản phẩm ép đùn đã nung có các tính chất sau: diện tích bề mặt bằng 280m²/g; tổng thể tích lỗ bằng 0,963cc/g; thể tích lỗ của các lỗ có đường kính nằm trong khoảng từ 70 đến 130Å bằng 62,7% tổng thể tích lỗ; thể tích lỗ của các lỗ có đường kính trên 300Å bằng 16,1% tổng thể tích lỗ; và thể tích lỗ của các lỗ có đường kính trên 1000Å bằng 12,3% tổng thể tích lỗ. Tỷ lệ phần trăm thể tích lỗ của các lỗ có đường kính nhỏ hơn 50Å, nằm trong khoảng từ 50 đến 200Å, và trên 200Å lần lượt bằng 2,1%, 80,7%, và 17,2%.

Dung dịch tắm được điều chế từ 9,8g amoni heptamolybđat, 7,5g niken nitrat hexahydrat, 18g dung dịch amoniac đậm đặc (29%) và 10ml nước. 52g dung dịch tắm được phun lên trên chất nền ở trên. Tiếp theo, chất nền đã tắm được nung ở nhiệt độ 510°C trong 1 giờ để tạo ra chất xúc tác thành phẩm. Chất xúc tác này được ký hiệu là chất xúc tác so sánh 4 và chứa molybden 9,04%, niken 2,36%, titan 1,88%, với hàm lượng phospho nhỏ hơn hàm lượng có thể phát hiện được. Các tính chất của chất xúc tác này là như được mô tả trong bảng 2 dưới đây.

Bảng 2

Tính chất của chất mang trong chất xúc tác so sánh

	Chất xúc tác so sánh 1	Chất xúc tác so sánh 2	Chất xúc tác so sánh 3	Chất xúc tác so sánh 4
Hàm lượng titan oxit, % khối lượng	0,00	0,00	3,5	3,6
PSD, % thể tích				
từ 70 đến 130 Å	78	71	79	62,7
>300 Å	1,10	3,17	1,00	16,1
từ 50 đến 200 Å	92,8	90,9	93	80,7
>1000 Å	0,96	0,22	0,22	12,3

Ví dụ 6

Các chất xúc tác theo sáng chế được đánh giá về khả năng khử lưu huỳnh bằng hydro và hàm lượng cặn MCR. Sau khi được sulfit hóa sơ bộ bằng cách sử dụng dimetyl disulfit, thì chất xúc tác A, chất xúc tác B, chất xúc tác C và chất xúc tác so sánh 1, chất xúc tác so sánh 2, chất xúc tác so sánh 3, và chất xúc tác so sánh 4 được cho tiếp xúc với nguyên liệu dầu cặn nhẹ Ả rập, nguyên liệu này đã được đưa qua chất xúc tác khử kim loại thương mại tiêu chuẩn trong bộ phận phản ứng kiểu tầng chèn liên tục. Tốc độ dòng chảy trong không gian tính theo giờ (liquid hourly space velocity – LHSV) và áp suất được sử dụng khi xử lý dầu cặn nhẹ Ả rập bằng hệ xúc tác chứa chất xúc tác khử kim loại và chất xúc tác khử kim loại tương ứng bằng $0,35 \text{ giờ}^{-1}$ và 2167 pao trên inso vuông. Nhiệt độ của bộ phận phản ứng chứa chất xúc tác khử kim loại tăng từ 365 đến 377°C, nhiệt độ của bộ phận phản ứng chứa các chất xúc tác từ A đến C và các chất xúc tác so sánh từ 1 đến 4 tăng từ 371 đến 388°C trong thử nghiệm này. Các tính chất của dầu cặn nhẹ Ả rập được thể hiện trong bảng 3 dưới đây.

Bảng 3

Tính chất của nguyên liệu được sử dụng trong ví dụ 6

Cặn vi cacbon	9,87	% khối lượng
Trọng lực API	5,7	
Lưu huỳnh	0,29	% khối lượng
Heptan asphalten nóng	0,94	% khối lượng
Niken	0,9	phần triệu
Vanadi	0,9	phần triệu
5% thể tích TBP	15	F
95% thể tích TBP	305	F

Sau khi các chất xúc tác đã hoạt động được 400 giờ và đạt đến nhiệt độ 388°C, thì kết quả về hàm lượng lưu huỳnh và MCR của cặn dầu đã xử lý bằng được ghi lại trong bảng 4 dưới đây.

Bảng 4

Kết quả mức MCR và lưu huỳnh của mẫu chất xúc tác thử nghiệm

Chất xúc tác	% Mo	% Ni	% P	% Ti	% MCR thành phẩm	% lưu huỳnh thành phẩm
Chất xúc tác A	9,60	2,52	0,26	1,75	3,27	0,22
Chất xúc tác B	9,52	2,49	1,95	1,78	3,34	0,19
Chất xúc tác C	8,74	2,20	0,29	1,99	3,45	0,24
Chất xúc tác so sánh 1	8,49	2,37	0,22	—	3,69	0,26
Chất xúc tác so sánh 2	8,96	2,40	0,83	—	3,71	0,28
Chất xúc tác so sánh 3	8,78	2,46	0,22	1,63	3,97	0,43
Chất xúc tác so sánh 4	9,04	2,36	—	1,88	4,28	0,43

Như được thể hiện trong bảng 4 ở trên, phần cặn của dầu cặn đã được xử lý bằng cách sử dụng chất xúc tác A chứa MCR 3,27% và lưu huỳnh 0,22%, và phần cặn của dầu cặn đã được xử lý bằng cách sử dụng chất xúc tác B chứa MCR 3,34% và lưu huỳnh 0,19%. Để so sánh, phần cặn của dầu cặn đã được xử lý bằng cách sử dụng chất

xúc tác so sánh 1 chứa MCR 3,69% và lưu huỳnh 0,26%. Điều này cho thấy lợi ích của việc đưa titan vào trong chất mang bằng cách kết tủa đồng thời.

Phần cất của dầu cặn đã được xử lý bằng cách sử dụng chất xúc tác C chứa MCR 3,45% và lưu huỳnh 0,24%. Điều này cho thấy tác dụng của tỷ lệ phần trăm thể tích lỗ giảm trong khoảng từ 70 đến 130Å của chất xúc tác C so với chất xúc tác A. Phần cất của dầu cặn đã được xử lý bằng cách sử dụng chất xúc tác so sánh 2 và chất xúc tác so sánh 3 lần lượt chứa MCR với lượng 3,71% và 3,97% và lưu huỳnh với lượng 0,28 và 0,43%. Kết quả thu được từ hai ví dụ này cho thấy chất xúc tác điều chế từ chất mang chứa magie oxit hoặc titan oxit cùng với nhôm oxit tạo bằng cách nghiền đồng thời có hiệu quả làm giảm lượng lưu huỳnh và MCR ít hơn so với chất xúc tác điều chế từ chất mang là titan oxit-nhôm oxit kết tủa đồng thời theo sáng chế.

Phần cất của dầu cặn đã được xử lý bằng cách sử dụng chất xúc tác so sánh 4 chứa MCR 4,28% và lưu huỳnh 0,43%, mà cho thấy rằng chất xúc tác điều chế từ chất mang có độ phân bố lỗ khác với độ phân bố lỗ theo sáng chế, tạo ra mức độ giảm MCR và lưu huỳnh thấp hơn.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình điều chế vật liệu mang xốp để mang kim loại có hoạt tính xúc tác thích hợp để khử lưu huỳnh bằng hydro cho phần cất hydrocacbon của dầu cặn trong điều kiện xử lý bằng hydro, quy trình này bao gồm các bước:

a) điều chế bột titan oxit-nhôm oxit kết tủa đồng thời có titan oxit với lượng nhỏ hơn hoặc bằng 5% khối lượng, tính trên tổng khối lượng của bột titan oxit-nhôm oxit, trong đó titan oxit-nhôm oxit được kết tủa đồng thời từ nhôm oxit có nước và chế phẩm muối titan ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 63°C đến 80°C;

b) giải keo bột titan oxit-nhôm oxit;

c) ép đùn bột titan oxit-nhôm oxit này để tạo ra sản phẩm ép đùn titan oxit-nhôm oxit; và

d) nung sản phẩm ép đùn ở nhiệt độ từ 500°C đến 900°C trong từ 1 giờ đến 3 giờ để thu được chất mang là titan oxit-nhôm oxit có titan oxit với lượng nhỏ hơn hoặc bằng 5% khối lượng, tính trên tổng khối lượng của chất mang, trong đó chất mang này được đặc trưng là có:

(i) tổng thể tích lỗ từ 0,5 đến 1,1 centimet khối trên một gam như được xác định bằng phép đo độ xốp bằng nitơ;

(ii) ít nhất 70% trong tổng thể tích lỗ là các lỗ có đường kính từ 70Å đến 130Å như được xác định bằng phép đo độ xốp bằng nitơ;

(iii) dưới 5% trong tổng thể tích lỗ là các lỗ có đường kính trên 300Å, như được xác định bằng phép đo độ xốp bằng nitơ; và

(iv) dưới 2% trong tổng thể tích lỗ là các lỗ có đường kính trên 1000Å, như được xác định bằng phép đo độ xốp bằng cách thấm thủy ngân.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó chất mang này bao gồm titan oxit-nhôm oxit kết tủa đồng thời với lượng ít nhất là 90% khối lượng.

3. Quy trình theo điểm 1, trong đó bột titan oxit-nhôm oxit kết tủa đồng thời được tạo ra bằng cách kết tủa đồng thời nhôm sulfat và titan sulfat bằng natri aluminat trong khi

vẫn sử dụng titan sulfat với lượng đủ để tạo ra chất mang thành phẩm bao gồm titan oxit-nhôm oxit.

4. Quy trình theo điểm 1, trong đó chất mang được nung ở nhiệt độ từ 650°C đến 870°C.

5. Chất mang xúc tác được điều chế bằng quy trình theo điểm 1.

6. Chất mang xúc tác bao gồm sản phẩm ép đùn titan oxit-nhôm oxit được tạo ra từ bột titan oxit-nhôm oxit kết tủa đồng thời đã giải keo có titan oxit với lượng nhỏ hơn hoặc bằng 5% khối lượng tính trên tổng khối lượng của titan oxit-nhôm oxit, chất mang này có tổng thể tích lỗ nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,1 centimet khối trên một gam như được xác định bằng phép đo độ xốp bằng nitơ, ít nhất 70% trong tổng thể tích lỗ là các lỗ có đường kính từ 70Å đến 130Å như được xác định bằng phép đo độ xốp bằng nitơ, dưới 5% trong tổng thể tích lỗ là các lỗ có đường kính trên 300Å, như được xác định bằng phép đo độ xốp bằng nitơ, và dưới 2% trong tổng thể tích lỗ là các lỗ có đường kính trên 1000Å, như được xác định bằng phép đo độ xốp bằng cách thấm thủy ngân.

7. Chất mang theo điểm 6, trong đó lượng titan oxit có trong titan oxit-nhôm oxit là lượng nhỏ hơn 5% khối lượng, tính trên tổng khối lượng của titan oxit-nhôm oxit.

8. Chất mang theo điểm 7, trong đó lượng titan oxit có trong titan oxit-nhôm oxit là lượng từ 0,3 đến 4,5% khối lượng titan oxit, tính trên tổng khối lượng của titan oxit-nhôm oxit.

9. Chất mang theo điểm 6, trong đó chất mang này bao gồm titan oxit-nhôm oxit kết tủa đồng thời với lượng ít nhất là 90% khối lượng.

10. Chất mang theo điểm 6, trong đó ít nhất 79% trong tổng thể tích lỗ là các lỗ có đường kính từ 70Å đến 130Å.

11. Chất mang theo điểm 6, trong đó từ 0,40% đến 1,5% trong tổng thể tích lỗ là các lỗ có đường kính trên 1000Å.

12. Chất mang theo điểm 6, trong đó thu được tính chất về thể tích lỗ và độ phân bố kích thước lỗ như được xác định bằng phép đo độ xốp bằng cách thấm thủy ngân bằng cách sử dụng máy đo độ xốp bằng thủy ngân ở áp suất từ áp suất khí quyển đến 4000

bar (400MPa), với góc tiếp xúc $\theta = 140^\circ$ và sức căng bề mặt của thủy ngân bằng 0,49N/m ở nhiệt độ 25°C.

13. Phương pháp điều chế chất xúc tác để khử lưu huỳnh bằng hydro cho nguyên liệu hydrocacbon của dầu cặn, phương pháp này bao gồm các bước: tẩm chất mang xốp đã ép đùn bằng dung dịch nước bao gồm ít nhất một chất xúc tác hoặc tiền chất của chất xúc tác được chọn từ nhóm gồm hợp chất của kim loại nhóm 6 trong Bảng tuần hoàn, kim loại nhóm 9 trong Bảng tuần hoàn, kim loại nhóm 10 trong Bảng tuần hoàn và hỗn hợp của chúng, và tùy ý cả phospho, các hợp chất này có thể phân giải được bằng nhiệt thành các oxit kim loại tương ứng của chúng, và sau đó sấy và nung chất mang đã tẩm thu được để tạo ra chất xúc tác được mang, chất mang này được điều chế bằng quy trình theo điểm 5 hoặc điểm 6.

14. Chất xúc tác được sản xuất bằng phương pháp theo điểm 13.

15. Chất xúc tác thích hợp để dùng trong quy trình khử lưu huỳnh bằng hydro cho nguyên liệu hydrocacbon của dầu cặn bao gồm:

(a) chất mang đã nung bao gồm sản phẩm ép đùn titan oxit-nhôm oxit được tạo ra từ bột titan oxit-nhôm oxit kết tủa đồng thời đã giải keo có titan oxit với lượng nhỏ hơn hoặc bằng 5% khối lượng tính trên tổng khối lượng của titan oxit-nhôm oxit; và

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

trong đó chất mang này được đặc trưng là có:

(i) tổng thể tích lỗ từ 0,5 đến 1,1 centimet khối trên một gam như được xác định bằng phép đo độ xốp bằng nitơ;

(ii) ít nhất 70% trong tổng thể tích lỗ là các lỗ có đường kính từ 70Å đến 130Å như được xác định bằng phép đo độ xốp bằng nitơ;

(iii) dưới 5% trong tổng thể tích lỗ là các lỗ có đường kính trên 300Å, như được xác định bằng phép đo độ xốp bằng nitơ; và

(iv) dưới 2% trong tổng thể tích lỗ là các lỗ có đường kính trên 1000Å, như được xác định bằng phép đo độ xốp bằng cách thấm thủy ngân.

16. Chất xúc tác theo điểm 15, trong đó chất mang đã nung bao gồm titan oxit-nhôm oxit kết tủa đồng thời với lượng ít nhất là 90% khối lượng.
17. Chất xúc tác theo điểm 15, trong đó lượng titan oxit có trong titan oxit-nhôm oxit kết tủa đồng thời là lượng nhỏ hơn 5% khối lượng, tính trên tổng khối lượng của titan oxit-nhôm oxit.
18. Chất xúc tác theo điểm 17, trong đó lượng titan oxit có trong titan oxit-nhôm oxit kết tủa đồng thời là lượng từ 0,3 đến 4,5% khối lượng titan oxit, tính trên tổng khối lượng của titan oxit-nhôm oxit.
19. Chất xúc tác theo điểm 15, trong đó (a) ít nhất 79% trong tổng thể tích lỗ của chất mang là các lỗ có đường kính từ 70Å đến 130Å.
20. Chất xúc tác theo điểm 15, trong đó từ 0,40% đến 1,5% trong tổng thể tích lỗ là các lỗ có đường kính trên 1000Å.
21. Chất xúc tác theo điểm 15, trong đó ít nhất một chất xúc tác này bao gồm kim loại được chọn từ nhóm gồm coban, niken, molybden và hỗn hợp của chúng, và tùy ý cả phospho.
22. Chất xúc tác theo điểm 15, trong đó tính chất về thể tích lỗ và độ phân bố kích thước lỗ của chất mang được xác định bằng phép đo độ xốp bằng cách thấm thủy ngân bằng cách sử dụng máy đo độ xốp bằng thủy ngân ở áp suất từ áp suất khí quyển đến 4000 bar (400MPa), với góc tiếp xúc $\theta = 140^\circ$ và sức căng bề mặt của thủy ngân bằng 0,49N/m ở nhiệt độ 25°C.
23. Quy trình xử lý bằng hydro nguyên liệu hydrocacbon của dầu cặn bao gồm ít nhất một trong số cặn lưu huỳnh hoặc vi cacbon (MCR), quy trình này bao gồm bước cho nguyên liệu của dầu cặn này tiếp xúc với chất xúc tác theo điểm 15 trong điều kiện quy trình khử lưu huỳnh bằng hydro và bước sản xuất phần cất hydrocacbon của dầu cặn đã xử lý bằng hydro có hàm lượng lưu huỳnh giảm hoặc hàm lượng MCR giảm hoặc cả hai hàm lượng lưu huỳnh giảm và MCR giảm so với nguyên liệu hydrocacbon của dầu cặn.
24. Quy trình theo điểm 23, trong đó nguyên liệu hydrocacbon của dầu cặn được cho tiếp xúc với chất xúc tác ở nhiệt độ phản ứng từ 300°C đến 450°C, áp suất hydro từ

120 bar (12MPa) đến khoảng 200 bar (20MPa), tỷ lệ H_2 :dầu từ 250Nl/l đến 1400Nl/l, và vận tốc trong không gian từ $0,2 \text{ giờ}^{-1}$ đến $2,0 \text{ giờ}^{-1}$.

25. Quy trình theo điểm 23, trong đó hydrocacbon của dầu cặn có hàm lượng cặn vi cacbon và hàm lượng cặn vi cacbon này được làm giảm trong phần cất hydrocacbon của dầu cặn đã xử lý bằng hydro đồng thời với việc giảm lưu huỳnh.

26. Quy trình làm giảm hàm lượng cặn vi cacbon của nguyên liệu hydrocacbon của dầu cặn bao gồm bước cho nguyên liệu hydrocacbon của dầu cặn có hàm lượng cặn vi cacbon tiếp xúc với chất xúc tác theo điểm 15 trong điều kiện quy trình khử lưu huỳnh bằng hydro và bước sản xuất phần cất hydrocacbon của dầu cặn có hàm lượng cặn vi cacbon giảm so với hàm lượng cặn vi cacbon của nguyên liệu hydrocacbon của dầu cặn.

27. Quy trình theo điểm 26, trong đó nguyên liệu hydrocacbon của dầu cặn chứa lưu huỳnh, và trong đó phần cất hydrocacbon của dầu cặn có hàm lượng lưu huỳnh giảm so với nguyên liệu hydrocacbon của dầu cặn.