



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

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11) 1-0020313
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(51)⁷ B01J 21/16, 37/00, 35/10, C10G 11/18 (13) B

-
- (21) 1-2012-02149 (22) 22.12.2010
(86) PCT/JP2010/007443 22.12.2010 (87) WO2011/077721 30.06.2011
(30) 2009-295563 25.12.2009 JP
(45) 25.01.2019 370 (43) 26.11.2012 296
(73) JGC CATALYSTS AND CHEMICALS LTD. (JP)
16th Floor, Solid Square East Tower, 580 Horikawa-cho, Saiwai-ku, Kawasaki City,
Kanagawa 212-0013, Japan
(72) HAYASHI, Shigenori (JP), NONAKA, Sejiro (JP)
(74) Văn phòng luật sư Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)
-

(54) CHẤT PHỤ GIA CHO CHẤT XÚC TÁC DÙNG TRONG QUY TRÌNH CRACKING XÚC TÁC TẦNG SÔI

(57) Sáng chế đề cập đến chất phụ gia cho chất xúc tác dùng trong quy trình cracking xúc tác tầng sôi có khả năng tăng hiệu suất của quá trình cracking phân đoạn dầu nặng và giảm việc tạo ra cốc. Chất phụ gia cho chất xúc tác dùng trong quy trình cracking xúc tác tầng sôi được sản xuất bằng cách sấy phun hỗn hợp bột nhão bao gồm chất kết dính và nhôm oxit-silic oxit. Chất phụ gia này có diện tích bề mặt riêng nằm trong khoảng từ 200m²/g đến 350m²/g và tổng lượng axit rắn nằm trong khoảng từ 0,20 đến 0,40mmol/g như được xác định bằng phép đo nhiệt lượng hấp phụ amoniac. Tốt hơn, nếu tỷ lệ của axit mạnh so với tổng lượng axit rắn là nhỏ hơn hoặc bằng 20%. Tốt hơn là, nếu tỷ lệ của nhôm oxit-silic oxit trong hỗn hợp bột nhão nằm trong khoảng từ 20% khối lượng đến dưới 80% khối lượng. Ngoài ra, tốt hơn là nhôm oxit-silic oxit có hàm lượng silic oxit nằm trong khoảng từ lớn hơn 0% khối lượng đến dưới 10% khối lượng.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chất phụ gia cho chất xúc tác dùng trong quy trình cracking xúc tác tầng sôi, được bổ sung vào chất xúc tác dùng trong quy trình cracking xúc tác tầng sôi (chất xúc tác FCC) và sử dụng trong thiết bị cracking xúc tác tầng sôi (thiết bị FCC), đặc biệt là dùng cho cracking phân đoạn dầu nặng (sản phẩm đáy) của nguyên liệu nạp để thu được phân đoạn nhẹ (đặc biệt là, gasolin).

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Thông thường, nguyên liệu nạp được cracking bằng cách sử dụng chất xúc tác dùng trong quy trình cracking xúc tác tầng sôi để tạo ra dầu nhẹ. Tuy nhiên, cùng với việc tăng giá dầu thô, nguyên liệu nạp nặng (phân đoạn dầu nặng) cũng đã được xử lý. Để cracking một cách có hiệu quả phân đoạn dầu nặng này (ví dụ, cặn) bằng chất xúc tác FCC, cần phải tăng lượng thành phần hoạt tính trong chất xúc tác FCC, như zeolit hoặc nhôm oxit. Tuy nhiên, việc tăng tỷ lệ của thành phần hoạt tính trong chất xúc tác FCC làm cho độ bền của chất xúc tác bị giảm, do đó làm suy giảm đặc tính lý học. Ngoài ra, trong quá trình cracking phân đoạn dầu nặng của nguyên liệu nạp trong thiết bị cracking xúc tác tầng sôi để tạo ra phân đoạn nhẹ, xảy ra vấn đề là lượng cốc tạo thành tăng theo quá trình cracking phân đoạn dầu nặng và tiếp theo việc đốt cháy cốc tạo thành dẫn tới sự tăng nhiệt độ và tạo ra hơi nước, làm suy giảm chất lượng của chất xúc tác FCC. Để giải quyết vấn đề này, nhiều chất phụ gia đã được tìm ra để làm chất xúc tác bù trợ cho chất xúc tác FCC (chất phụ gia FCC).

Ví dụ, tài liệu sáng chế 1 mô tả chất phụ gia cho chất xúc tác dùng trong quy trình cracking xúc tác tầng sôi, bao gồm hỗn hợp dạng hạt chứa silic oxit-nhôm oxit, đất sét và silic oxit. Silic oxit-nhôm oxit có hàm lượng silic oxit nằm trong

khoảng từ 10% đến 30% khối lượng và hỗn hợp này có hàm lượng silic nằm trong khoảng từ 10% đến 60% khối lượng (được tính toán theo SiO₂).

Tài liệu sáng chế 2 mô tả chất phụ gia cho chất xúc tác dùng trong quy trình cracking xúc tác tầng sôi, bao gồm silic oxit-nhôm oxit, đất sét và silic oxit. Chất phụ gia này bao gồm các hạt có tổng hàm lượng silic nằm trong khoảng từ 10% đến 60% khối lượng (được tính toán theo SiO₂) và có diện tích bề mặt riêng nằm trong khoảng từ 30 đến 80 m²/g và tổng thể tích lỗ xốp nằm trong khoảng từ 0,14 đến 0,45 ml/g. Ngoài ra, thể tích lỗ xốp có bán kính lỗ xốp nhỏ hơn hoặc bằng 60Å là nhỏ hơn hoặc bằng 0,05 ml/g và tổng lượng axit nằm trong khoảng từ 0,02 đến 0,065mmol/g.

Tài liệu sáng chế 3 mô tả chất phụ gia cho chất xúc tác dùng trong quy trình cracking xúc tác tầng sôi, bao gồm composit oxit kim loại, đất sét và silic oxit. Chất phụ gia này có diện tích bề mặt riêng nằm trong khoảng từ 30 đến 80 m²/g và tổng thể tích lỗ xốp nằm trong khoảng từ 0,14 đến 0,45 ml/g. Ngoài ra, thể tích lỗ xốp có đường kính lỗ xốp nằm trong khoảng từ 60 đến 200Å là lớn hơn hoặc bằng 45% tính theo tổng thể tích lỗ xốp.

Tài liệu sáng chế 4 mô tả chất phụ gia chất xúc tác dùng cho cracking dầu nặng, bao gồm composit oxit kim loại, đất sét và silic oxit. Chất phụ gia này có diện tích bề mặt riêng nằm trong khoảng từ 30 đến 80 m²/g và tổng lượng axit nằm trong khoảng từ 0,02 đến 0,08mmol/g. Ngoài ra, tỷ lệ giữa lượng axit mạnh và tổng lượng axit nằm trong khoảng từ 10 đến 50%.

Trong các chất phụ gia được nêu trong các tài liệu sáng chế 1 đến 4, hàm lượng silic oxit của silic oxit-nhôm oxit nằm trong khoảng từ 10% đến 30% khối lượng, hàm lượng silic oxit của hỗn hợp này nằm trong khoảng từ 10% đến 60% khối lượng, diện tích bề mặt riêng nằm trong khoảng từ 30 đến 80 m²/g và tổng lượng axit nằm trong khoảng từ 0,02 đến 0,08mmol/g.

Các tài liệu sáng chế

[Tài liệu sáng chế 1] patent Nhật Bản số 3,479,783; bản mô tả

[Tài liệu sáng chế 2] patent Nhật Bản số 3,467,608; bản mô tả

[Tài liệu sáng chế 3] patent Nhật Bản số 3,643,843; bản mô tả

[Tài liệu sáng chế 4] patent Nhật Bản số 3,920,966; bản mô tả

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề được sáng chế giải quyết

Mặc dù các chất phụ gia thông thường khá hữu hiệu trong quá trình cracking phân đoạn dầu nặng, vẫn cần phải tăng hơn nữa hiệu suất của quá trình cracking phân đoạn dầu nặng. Khi phân đoạn dầu nặng được thực hiện cracking xúc tác tầng sôi nhờ sử dụng chất phụ gia này, lượng cốc tăng khi cracking phân đoạn dầu nặng xảy ra. Hiện tượng tăng lượng cốc làm tăng nhiệt độ trong bộ phận tái tạo chất xúc tác của thiết bị FCC, và với sự tăng nhiệt độ hoặc tạo ra hơi nước trong quá trình đốt cháy cốc, chất lượng của chất xúc tác FCC bị suy giảm.

Sáng chế được thực hiện để giải quyết vấn đề nêu trên. Mục đích của sáng chế là đề xuất chất phụ gia cho chất xúc tác dùng trong quy trình cracking xúc tác tầng sôi, có khả năng tăng hiệu suất của quá trình cracking phân đoạn dầu nặng và giảm việc tạo ra cốc.

Phương pháp giải quyết vấn đề này

Chất phụ gia cho chất xúc tác dùng trong quy trình cracking xúc tác tầng sôi theo sáng chế dùng cho mục đích nêu trên là chất phụ gia cho chất xúc tác dùng trong quy trình cracking xúc tác tầng sôi, được sản xuất bằng cách sấy phun hỗn hợp bột nhão bao gồm chất kết dính và nhôm oxit-silic oxit, khác biệt ở chỗ nó có diện tích bề mặt riêng nằm trong khoảng từ $200\text{m}^2/\text{g}$ đến $350\text{m}^2/\text{g}$ và tổng lượng axit rắn nằm trong khoảng từ 0,20 đến 0,40mmol/g như được xác định bằng phép đo nhiệt lượng hấp phụ amoniac.

Trong chất phụ gia cho chất xúc tác dùng trong quy trình cracking xúc tác tầng sôi theo sáng chế, tốt hơn là tỷ lệ giữa lượng axit mạnh so với tổng lượng axit rắn là nhỏ hơn hoặc bằng 20%, trong đó axit mạnh được xác định cùng với nhiệt lượng hấp thụ vào là 110kJ/mol hoặc lớn hơn trong phép đo nhiệt lượng hấp thụ amoniac

Trong chất phụ gia cho chất xúc tác dùng trong quy trình cracking xúc tác tầng sôi theo sáng chế, tốt hơn là hỗn hợp bột nhão này bao gồm silic oxit xốp hoặc zeolit.

Trong chất phụ gia cho chất xúc tác dùng trong quy trình cracking xúc tác tầng sôi theo sáng chế, tốt hơn là tỷ lệ của nhôm oxit-silic oxit trong hỗn hợp bột nhão nằm trong khoảng từ 20% khói lượng đến dưới 80% khói lượng.

Trong chất phụ gia cho chất xúc tác dùng trong quy trình cracking xúc tác tầng sôi theo sáng chế, tốt hơn là nhôm oxit-silic oxit có hàm lượng silic oxit nằm trong khoảng từ lớn hơn 0% khói lượng đến dưới 10% khói lượng.

Trong chất phụ gia cho chất xúc tác dùng trong quy trình cracking xúc tác tầng sôi theo sáng chế, tốt hơn là chất kết dính là hợp chất silic oxit hoặc hợp chất nhôm.

Ưu điểm của sáng chế

Chất phụ gia theo sáng chế có diện tích bề mặt riêng nằm trong khoảng từ $100\text{m}^2/\text{g}$ đến $400\text{m}^2/\text{g}$ và tổng lượng axit rắn nằm trong khoảng từ 0,10 đến dưới $0,50\text{mmol/g}$. Do đó, so với các chất phụ gia thông thường, chất phụ gia theo sáng chế có hoạt tính tăng và làm giảm sản lượng dầu giàu hydrocacbon vòng thơm nặng (HCO), tăng sản lượng gasolin và sản lượng tương đối của cốc. Điều này có thể được cho là do các nguyên nhân sau. Bởi vì diện tích bề mặt riêng và tổng lượng axit rắn chất phụ gia là cao hơn thông thường, có sự tăng diện tích tiếp xúc giữa nguyên liệu nạp và chất phụ gia, cũng như tăng số điểm hoạt động. Kết quả là, hoạt tính của chất xúc tác FCC tăng, trong khi đó sản lượng HCO giảm. Ngoài ra,

bởi vì tỷ lệ của axit mạnh so với tổng axit rắn là nhỏ đến mức nhỏ hơn hoặc bằng 20%, phản ứng cracking quá mức bị loại bỏ, nhờ đó tăng sản lượng gasolin và dầu giàu hydrocacbon vòng thơm nhẹ (LCO) được cracking bằng FCC, và, ngoài ra, việc tăng lượng cốc tạo ra bị loại bỏ.

Mô tả chi tiết sáng chế

Dưới đây mô tả chất phụ gia cho chất xúc tác dùng trong quy trình cracking xúc tác tầng sôi theo một phương án của sáng chế.

Chất phụ gia cho chất xúc tác dùng trong quy trình cracking xúc tác tầng sôi của sáng chế (trong phần dưới đây của bản mô tả này đôi khi được gọi một cách đơn giản là “chất phụ gia”) được bổ sung vào chất xúc tác dùng trong quy trình cracking xúc tác tầng sôi được làm từ chất xốp chứa oxit vô cơ bao gồm zeolit và sử dụng trong thiết bị cracking xúc tác tầng sôi (thiết bị FCC), đặc biệt là để cracking phân đoạn dầu nặng (sản phẩm đáy) của nguyên liệu nạp để thu được phân đoạn nhẹ.

Chất phụ gia theo sáng chế được sản xuất bằng cách sấy phun hỗn hợp bột nhão bao gồm chất kết dính và nhôm oxit-silic oxit trong các điều kiện đã biết. Chất phụ gia này có diện tích bề mặt riêng nằm trong khoảng từ $200\text{m}^2/\text{g}$ đến $350\text{m}^2/\text{g}$ như được đo bằng phương pháp BET (JIS Z8830), tốt hơn là nằm trong khoảng từ 150 đến $380\text{ m}^2/\text{g}$ và tốt hơn, nếu nằm trong khoảng từ 200 đến 350 m^2/g và cũng có tổng lượng axit rắn (lượng amoniac được hấp phụ với nhiệt lượng hấp phụ lớn hơn hoặc bằng 70 kJ/mol) nằm trong khoảng từ 0,20mmol/g đến 0,40mmol/g như được đo bằng phép đo nhiệt lượng hấp phụ amoniac (xem patent Nhật Bản số 3,784,852; việc đo thực tế được thực hiện theo phương pháp được mô tả trong Ví dụ tham khảo 1), tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,20 đến 0,45mmol/g và tốt hơn, nếu nằm trong khoảng từ 0,25 đến 0,40mmol/g.

Khi diện tích bề mặt riêng của chất phụ gia lớn hơn $200\text{ m}^2/\text{g}$, điều này sẽ không làm giảm số lượng vị trí phản ứng của chất phụ gia với nguyên liệu nạp, không làm giảm hiệu suất của quá trình cracking phân đoạn dầu nặng, trong khi nó

nhỏ hơn $350 \text{ m}^2/\text{g}$, tỷ trọng khói và độ bền của chất phụ gia không bị giảm. Khi lượng axit rắn trong chất phụ gia lớn hơn $0,20\text{mmol/g}$, hiệu suất của quá trình cracking phân đoạn dầu nặng không bị giảm, trong khi nó nhỏ hơn $0,40\text{mmol/g}$, phân đoạn dầu nặng không bị cracking quá mức, và không làm tăng lượng cốc tạo ra.

Chất kết dính được sử dụng có thể là hợp chất silic oxit hoặc hợp chất nhôm. Để làm hợp chất silic oxit, ví dụ, có thể sử dụng thủy tinh lỏng, dung dịch axit silicic hoặc các chất tương tự. Để làm hợp chất nhôm, ví dụ, có thể sử dụng nhôm clorua bazơ, sol nhôm oxit boehmit peptit hóa hoặc các chất tương tự.

Về nhôm oxit-silic oxit, có thể sử dụng sản phẩm được sản xuất bằng cách trộn hợp chất silic oxit với gel giả boehmit hoặc gel boehmit, tiếp đó tuỳ ý lão hoá.

Tốt hơn, nếu nhôm oxit-silic oxit có hàm lượng silic oxit nằm trong khoảng từ lớn hơn 0% khói lượng đến dưới 10% khói lượng và tốt hơn, nếu nằm trong khoảng từ 1 đến 9% khói lượng. Khi hàm lượng silic oxit của nhôm oxit-silic oxit lớn hơn hoặc bằng 10% khói lượng, nó sẽ làm giảm diện tích bề mặt riêng và lượng axit.

Hỗn hợp bột nhão này có thể chứa khoáng chất đất sét, silic oxit xốp và zeolit. Ví dụ, về khoáng chất đất sét bao gồm cao lanh, montmorilonit, dolomit và canxit. Ví dụ, về silic oxit xốp bao gồm silic oxit ướt và silic oxit khô. Ví dụ về zeolit bao gồm zeolit loại Y siêu bền (USY), H-Y, NH₄-Y, RE-Y, RE-USY, ZSM-5 và mordenit. Bằng cách bổ sung silic oxit xốp hoặc zeolit vào, diện tích bề mặt riêng của chất phụ gia này có thể được điều chỉnh (tăng) và nó cũng góp phần vào việc cải thiện hoạt tính.

Tốt hơn, nếu tỷ lệ của nhôm oxit-silic oxit trong hỗn hợp bột nhão là lớn hơn hoặc bằng 20% khói lượng và ít hơn 80% khói lượng và tốt hơn, nếu nằm trong khoảng từ 40% đến 70% khói lượng. Tuỳ thuộc vào tỷ lệ nhôm oxit-silic oxit, diện tích bề mặt riêng của chất phụ gia và lượng axit rắn trong đó có thể được điều chỉnh. Khi tỷ lệ của nhôm oxit-silic oxit trong hỗn hợp bột nhão nhỏ hơn 20% khói

lượng, lượng thành phần hoạt tính là không đủ để cracking phân đoạn dầu nặng, làm cho nó khó để cracking một cách hữu hiệu phân đoạn dầu nặng, còn trong khi nó lớn hơn hoặc bằng 80% khói lượng, sẽ làm giảm độ bền và tỷ trọng khói của chất phụ gia và khi chất phụ gia này được sử dụng làm chất phụ gia cho chất xúc tác dùng trong quy trình cracking xúc tác tầng sôi, độ lỏng bị giảm hoặc việc tạo bụi xuất hiện, làm cho khó có thể vận hành thiết bị cracking xúc tác tầng sôi. Nồng độ của chất kết dính trong hỗn hợp bột nhão nằm trong khoảng từ 10% đến 15% khói lượng và lượng chất rắn của hỗn hợp bột nhão này nằm trong khoảng từ 15% đến 30% khói lượng.

Tỷ lệ giữa lượng axit mạnh (lượng amoniac được hấp phụ với nhiệt lượng hấp phụ lớn hơn hoặc bằng 110 kJ/mol trong phép đo nhiệt lượng hấp phụ amoniac) so với tổng lượng axit rắn trong chất phụ gia là nhỏ hơn hoặc bằng 20%, tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 10%, và tốt hơn, nếu nhỏ hơn hoặc bằng 5%. Khi lượng của axit mạnh lớn hơn 20%, điều này có thể làm cho phản ứng cracking xảy ra quá mức, dẫn đến tăng lượng cốc tạo ra.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Trong phần dưới đây của bản mô tả này, sáng chế sẽ được mô tả cụ thể hơn bằng cách tham khảo các Ví dụ, Ví dụ tham khảo và Ví dụ so sánh. Tuy nhiên, sáng chế không bị giới hạn ở các Ví dụ này.

<<Ví dụ thử nghiệm 1: tác dụng của lượng axit rắn>>

Ví dụ tham khảo 1: chất phụ gia 1

Bổ sung 300g sol silic oxit a (bao gồm 10% khói lượng silic oxit, có nghĩa là chứa 30g silic oxit) được điều chế bằng cách điều chỉnh thủy tinh lỏng chứa silic oxit (SiO_2) với lượng 17,5% khói lượng đến độ pH=1,6 bằng dung dịch nước axit sulfuric 25% khói lượng vào 7690g bột nhão boehmit chứa nhôm oxit với lượng 13,0% khói lượng (Al_2O_3) (chứa 1000g nhôm oxit). Hỗn hợp thu được được điều

chỉnh đến độ pH=10,5 bằng dung dịch nước natri hydroxit 48% khói lượng và làm lão hóa tiếp ở 95°C trong 1 giờ để tạo ra bột nhão chứa nhôm oxit-silic oxit A chứa silic oxit với lượng 3% khói lượng. Tổng nồng độ của nhôm oxit và silic oxit trong bột nhão chứa nhôm oxit-silic oxit A bằng 14% khói lượng.

Ngoài ra, thủy tinh lỏng chứa silic oxit (SiO_2) với lượng 17,5% khói lượng (trong phần dưới đây của bản mô tả này, được gọi là thủy tinh lỏng 17,5% khói lượng) được điều chỉnh đến độ pH=1,6 bằng axit sulfuric để tạo ra sol silic oxit b có nồng độ silic oxit bằng 12,5% khói lượng (là ví dụ về chất kết dính được làm từ hợp chất silic oxit).

Sau khi 1430g bột nhão chứa nhôm oxit-silic oxit A (chứa 200g nhôm oxit-silic oxit) được điều chỉnh đến độ pH=4,0 bằng axit sulfuric, 1600g sol silic oxit b (chứa 200g silic oxit; việc tương tự được áp dụng trong phần dưới đây của bản mô tả này) được bổ sung vào. Sau đó, 600g cao lanh (khối lượng khô; việc tương tự được áp dụng trong phần dưới đây của bản mô tả này) được bổ sung vào và trộn một cách đồng nhất. Hỗn hợp thu được được sấy phun trong các điều kiện sau: nhiệt độ của cửa nạp 460°C, nhiệt độ của cửa xả 260°C và thời gian lưu bằng 20 phút (việc tương tự được áp dụng cho các Ví dụ, Ví dụ tham khảo và Ví dụ so sánh sau) và sau đó khử muối bằng cách rửa (amoni sulfat với lượng 20% khói lượng tính theo chất xúc tác khô được bổ sung vào để loại bỏ kiềm và sau đó axit sulfuric được loại bỏ bằng dung dịch nước amoniac 15%; việc tương tự được áp dụng cũng cho các Ví dụ, Ví dụ tham khảo và Ví dụ so sánh sau) để tạo ra chất phụ gia 1 có đường kính hạt trung bình bằng 60 μm . Bảng 1 thể hiện thành phần của chất phụ gia 1. Ngoài ra, diện tích bề mặt riêng và tỷ trọng khối của chất phụ gia 1 lần lượt được đo bằng phương pháp BET và the phương pháp UOP 254-65 (việc tương tự được áp dụng cho các Ví dụ, Ví dụ tham khảo và Ví dụ so sánh sau). Bảng 1 thể hiện đặc tính của chất phụ gia 1.

Phương pháp đo lượng axit rắn

Lượng axit rắn trong chất phụ gia 1 thu được được đo như sau. Trước tiên, 0,2g chất phụ gia 1 được nung ở 500°C trong 1 giờ và sau đó xử lý bằng nhiệt ở áp suất thấp (1×10^{-4} torr ($1,33 \cdot 10^{-2}$ Pa)) ở nhiệt độ 400°C trong 4 giờ. Sau đó, khí amoniac được hấp phụ vào hợp chất này. Nhiệt lượng hấp phụ được tạo ra như vậy được dò và tổng lượng axit rắn được tính để đo lường, “nhiệt lượng kế” do TOKYO RIKOSHA sản xuất được sử dụng. Lượng amoniac được hấp phụ với nhiệt lượng hấp phụ lớn hơn hoặc bằng 70 kJ/mol được lấy là tổng lượng axit rắn và lượng amoniac được hấp phụ với nhiệt lượng hấp phụ lớn hơn hoặc bằng 110 kJ/mol được lấy là lượng axit mạnh (việc đo được thực hiện theo cách tương tự trong các Ví dụ, Ví dụ tham khảo và Ví dụ so sánh sau). Bảng 1 thể hiện kết quả của việc đo lượng axit rắn trong chất phụ gia 1.

Ví dụ 2: chất phụ gia 2

2860g bột nhão chứa nhôm oxit-silic oxit A (chứa 400g nhôm oxit-silic oxit) được điều chỉnh đến độ pH=4,0 bằng axit sulfuric và 1600g sol silic oxit b (chứa 200g silic oxit) được bổ sung vào. Sau đó, 400g cao lanh được bổ sung vào và trộn một cách đồng nhất. Hỗn hợp thu được được sấy phun và sau đó khử muối bằng cách rửa để tạo ra chất phụ gia 2 có đường kính hạt trung bình bằng $60 \mu\text{m}$. Bảng 1 thể hiện thành phần và đặc tính của chất phụ gia 2.

Ví dụ 3: chất phụ gia 3

5000g bột nhão chứa nhôm oxit-silic oxit A (chứa 700g nhôm oxit-silic oxit) được điều chỉnh đến độ pH=4,0 bằng axit sulfuric và 1600g sol silic oxit b (chứa 200g silic oxit) được bổ sung vào. Sau đó, 100g cao lanh được bổ sung vào và trộn một cách đồng nhất. Hỗn hợp thu được được sấy phun và sau đó khử muối bằng cách rửa để tạo ra chất phụ gia 3 có đường kính hạt trung bình bằng $60 \mu\text{m}$. Bảng 1 thể hiện thành phần và đặc tính của chất phụ gia 3.

Ví dụ so sánh 1: chất phụ gia 4

1070g bột nhão chứa nhôm oxit-silic oxit A (chứa 150g nhôm oxit-silic oxit) được điều chỉnh đến độ pH=4,0 bằng axit sulfuric và 1600g sol silic oxit b (chứa 200g silic oxit) được bổ sung vào. Sau đó, 650g cao lanh được bổ sung vào và trộn một cách đồng nhất. Hỗn hợp thu được được sấy phun và sau đó khử muối bằng cách rửa để tạo ra chất phụ gia 4 có đường kính hạt trung bình bằng 60 µm. Bảng 1 thể hiện thành phần và đặc tính của chất phụ gia 4.

Ví dụ so sánh 2: chất phụ gia 5

5710g bột nhão chứa nhôm oxit-silic oxit A (chứa 800g nhôm oxit-silic oxit) được điều chỉnh đến độ pH=4,0 bằng axit sulfuric và 1600g sol silic oxit b (chứa 200g silic oxit) được bổ sung vào. Sau khi trộn một cách đồng nhất, hỗn hợp thu được được sấy phun và sau đó khử muối bằng cách rửa để tạo ra chất phụ gia 5 có đường kính hạt trung bình bằng 60 µm. Bảng 1 thể hiện thành phần và đặc tính của chất phụ gia 5.

Đánh giá hoạt tính

Sử dụng các chất phụ gia từ 1 đến 5, tác dụng của lượng axit rắn trong chất phụ gia đối với hoạt tính của chúng được đánh giá.

Việc đánh giá hoạt tính của chất phụ gia được thực hiện sử dụng thiết bị phản ứng trên quy mô thử nghiệm do ARCO sản xuất. Thiết bị này là thiết bị tầng sôi tuần hoàn, trong đó chất xúc tác tham gia phản ứng một cách luân phiên và lặp lại và được tái tạo trong khi tuần hoàn trong thiết bị này và được dùng làm mô hình sau khi thiết bị FCC để sử dụng trong thương mại. Mỗi chất phụ gia từ 1 đến 5 được trộn với chất xúc tác cân bằng FCC với tỷ lệ khối lượng bằng 90:10 (1,8 kg:0,2 kg). Sử dụng cặn khử lưu huỳnh ở áp suất khí quyển (desulfurized atmospheric resid-DSAR) làm nguyên liệu nạp, nhiệt độ của lò phản ứng được đặt ở 520°C và nhiệt độ của bộ phận tái tạo được đặt ở 670°C và việc điều chỉnh được thực hiện sao cho 5g hoặc 7g chất xúc tác có thể có mặt trên 1g nguyên liệu nạp trong thiết bị. Tiếp đó, phản ứng cracking có xúc tác được thực hiện và sản phẩm phản ứng và phần cặn (dịch sản phẩm) được phân tích. Tiếp theo, khí được tạo ra

trong lò phản ứng này được phân tích bằng thiết bị sắc ký khí [Micro GC 3000a] do SHIMADZU sản xuất và sản lượng hydro và C1 đến C4 được đo. Đồng thời, CO và CO₂ được tạo ra trong bộ phận tái tạo được phân tích bằng thiết bị phân tích khí hấp thu hồng ngoại [CGT-7000] do SHIMADZU sản xuất và lượng cốc tạo ra được tính. Ngoài ra, dịch sản phẩm được phân tích bằng cách sắc ký khí chưng cất [hệ GC HP6890] do HEWLETT PACKARD sản xuất và lượng các phân đoạn gasolin, dầu giàu hydrocacbon vòng thơm nhẹ (LCO) và dầu giàu hydrocacbon vòng thơm nặng (HCO) tạo ra được đo. Trước khi phản ứng, mỗi chất phụ gia 1 đến 5 được xử lý trong hơi nước 100% ở nhiệt độ 810°C trong 12 giờ. Bảng 1 thể hiện kết quả đánh giá. Về việc chuyển hóa, các kết quả đo từ mẫu không chứa chất phụ gia được sử dụng làm chất chuẩn và sự khác biệt từ chất chuẩn được biểu tri dưới dạng kết quả đánh giá. Tương tự, về các kết quả đo của gasolin, LCO, HCO và cốc, lượng không chứa chất phụ gia được sử dụng làm chất chuẩn, sự khác biệt về lượng được tính, với giả thiết là sự chuyển hóa là không đổi, từ chất chuẩn được biểu tri dưới dạng kết quả đánh giá.

Việc đánh giá được thực hiện theo cách tương tự trong các Ví dụ, Ví dụ tham khảo và Ví dụ so sánh sau.

Như đã được thể hiện trong Bảng 1, khi lượng axit rắn nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,4mmol/g, cùng với việc tăng lượng axit rắn, hiệu suất của quá trình cracking phân đoạn dầu nặng tăng và lượng phân đoạn HCO bị giảm, tạo ra kết quả mỹ mãn. Tuy nhiên, khi lượng axit rắn bằng 0,08mmol/g, hiệu suất của quá trình cracking phân đoạn dầu nặng thấp, dẫn đến việc tăng lượng phân đoạn HCO, trong khi lượng axit rắn bằng 0,5mmol/g, mặc dù hiệu suất của quá trình cracking phân đoạn dầu nặng tăng và lượng phân đoạn HCO bị giảm, lượng cốc được tạo ra tăng.

Bảng 1

	Ví dụ tham khảo 1	Ví dụ 2	Ví dụ 3	Ví dụ so sánh 1	Ví dụ so sánh 2
Chất phụ gia 1	Chất phụ gia 2	Chất phụ gia 3	Chất phụ gia 4	Chất phụ gia 5	
Thành phần					
Chất kết dính (silic oxit)	% khối lượng	20	20	20	20
Cao lanh	% khối lượng	60	40	10	65
Nhôm oxit-silic oxit	% khối lượng	20	40	70	15
Đặc tính					
Tỷ trọng khối	Ml/g	0,85	0,84	0,80	0,90
Diện tích bề mặt riêng	M ² /g	100	200	300	85
Tổng lượng axit rắn	Mmol/g	0,10	0,20	0,40	0,08
Lượng axit mạnh/	%	0	0	0	0,50
Tổng lượng axit rắn					
Danh giá hoạt tính					
Độ chuyển hóa	Δ % khối lượng	+0,1	+0,4	+0,7	+0,1
					+0,8

Gasolin	$\Delta\%$ khói lượng	+0,1	+0,3	+0,4	± 0	+0,4
LCO	$\Delta\%$ khói lượng	+0,2	+0,4	+0,7	+0,1	+0,8
HCO	$\Delta\%$ khói lượng	-0,3	-0,4	-0,7	-0,1	-0,8
Cốc	$\Delta\%$ khói lượng	-0,1	-0,2	± 0	± 0	+0,3

<<Ví dụ thử nghiệm 2: tác dụng của diện tích bề mặt riêng>>

Ví dụ 4: chất phụ gia 6

2860g bột nhão chứa nhôm oxit-silic oxit A (chứa 400g nhôm oxit-silic oxit) được điều chỉnh đến độ pH=4,0 bằng axit sulfuric và 1600g sol silic oxit b (chứa 200g silic oxit) được bổ sung vào. Sau đó, 100g cao lanh và 300g zeolit loại Y siêu bền (trọng lượng khô; việc tương tự được áp dụng trong phần dưới đây của bản mô tả này) được bổ sung vào và trộn một cách đồng nhất. Hỗn hợp thu được được sấy phun và sau đó khử muối bằng cách rửa để tạo ra chất phụ gia 6 có đường kính hạt trung bình bằng 60 μm . Bảng 2 minh họa thành phần và đặc tính của chất phụ gia 6.

Ví dụ so sánh 3: chất phụ gia 7

1430g bột nhão chứa nhôm oxit-silic oxit A (chứa 200g nhôm oxit-silic oxit) được điều chỉnh đến độ pH=4,0 bằng axit sulfuric và 1600g sol silic oxit b (chứa 200g silic oxit) được bổ sung vào. Sau đó, 100g cao lanh và 500g zeolit loại Y siêu bền được bổ sung vào và trộn một cách đồng nhất. Hỗn hợp thu được được sấy phun và sau đó khử muối bằng cách rửa để tạo ra chất phụ gia 7 có đường kính hạt trung bình bằng 60 μm . Bảng 2 minh họa thành phần và đặc tính của chất phụ gia 7.

Đánh giá hoạt tính

Sử dụng chất phụ gia 1, chất phụ gia 3, chất phụ gia 4, chất phụ gia 6 và chất phụ gia 7, tác dụng của diện tích bề mặt riêng đối với hoạt tính được đánh giá. Bảng 2 minh họa kết quả đánh giá. Chất phụ gia 7 có tỷ trọng khối thấp và khó sử dụng trong thiết bị thực, vì vậy hoạt tính của nó không được đánh giá.

Như đã được thể hiện trong Bảng 2, khi diện tích bề mặt riêng nằm trong khoảng từ 100 đến 350 m^2/g , số vị trí phản ứng với phân đoạn dầu nặng tăng, nhờ đó sản lượng HCO bị giảm, tạo ra kết quả mỹ mãn. Tuy nhiên, khi diện tích bề mặt riêng bằng 85 m^2/g , số vị trí phản ứng nhỏ, vì vậy tăng sản lượng HCO, trong khi nó bằng 410 m^2/g , mặc dù không mong đợi số vị trí phản ứng lớn, nhờ đó phân

20313

đoạn dầu nặng có thể được cracking một cách có hiệu quả, chất phụ gia này có tỷ trọng khói thấp và do vậy là không thích hợp.

Bảng 2

	Ví dụ tham khảo 1	Ví dụ 3	Ví dụ 4	Ví dụ so sánh 1	Ví dụ so sánh 3
Chất phụ gia 1	Chất phụ gia 1	Chất phụ gia 3	Chất phụ gia 6	Chất phụ gia 4	Chất phụ gia 7
Thành phần					
Chất kết dính (silic oxit) % khối lượng	20	20	20	20	20
Cao lanh % khối lượng	60	10	10	65	10
Nhôm oxit-silic oxit % khối lượng	20	70	40	15	20
Zeolit -	-	-	30	-	50
Đặc tính					
Tỷ trọng khối Ml/g	0,85	0,80	0,70	0,90	0,58
Diện tích bè mặt riêng M ² /g	100	300	350	85	410
Tổng lượng axít rắn Mmol/g	0,10	0,40	0,25	0,08	0,20
Lượng axít mạnh/ %	0	0	5	0	10
Tổng lượng axít rắn					
Dánh giá hoạt tính					

Việc chuyêñ hoá	$\Delta\%$ khôi lượng	+0,1	+0,7	+0,7	+0,1	-
Gasolin	$\Delta\%$ khôi lượng	+0,1	+0,4	+0,5	± 0	-
LCO	$\Delta\%$ khôi lượng	+0,2	+0,7	+0,4	+0,1	-
HCO	$\Delta\%$ khôi lượng	-0,3	-0,7	-0,4	-0,1	-
Cốc	$\Delta\%$ khôi lượng	-0,1	± 0	+0,1	± 0	-

<<Ví dụ thử nghiệm 3: tác dụng của lượng silic oxit trong nhôm oxit-silic oxit>>

Ví dụ 5: chất phụ gia 8

Bổ sung 500g sol silic oxit a (có nghĩa là chứa 50g silic oxit) vào 7690g bột nhão boehmit bao gồm 13,0% khối lượng nhôm oxit. Hỗn hợp thu được được điều chỉnh đến độ pH=10,5 bằng dung dịch nước natri hydroxit 48% khối lượng và làm lão hóa tiếp ở 95°C trong 1 giờ để tạo ra bột nhão chứa nhôm oxit-silic oxit b chứa silic oxit với lượng 5% khối lượng. Tổng nồng độ của nhôm oxit và silic oxit trong bột nhão chứa nhôm oxit-silic oxit b bằng 15% khối lượng.

4670g bột nhão chứa nhôm oxit-silic oxit b (chứa 700g nhôm oxit-silic oxit) được điều chỉnh đến độ pH=4,0 bằng axit sulfuric và 1600g sol silic oxit b (chứa 200g silic oxit) được bổ sung vào. Sau đó, 100g cao lanh được bổ sung vào và trộn một cách đồng nhất. Hỗn hợp thu được được sấy phun và sau đó khử muối bằng cách rửa để tạo ra chất phụ gia 8 có đường kính hạt trung bình bằng 60 µm. Bảng 3 minh họa thành phần và đặc tính của chất phụ gia 8.

Ví dụ so sánh 4: chất phụ gia 9

5385g bột nhão boehmit bao gồm 13,0% khối lượng nhôm oxit (chứa 700g nhôm oxit) được điều chỉnh đến độ pH=4,0 bằng axit sulfuric và 1600g sol silic oxit b (chứa 200g silic oxit) được bổ sung vào. Sau đó, 100g cao lanh được bổ sung vào và trộn một cách đồng nhất. Hỗn hợp thu được được sấy phun và sau đó khử muối bằng cách rửa để tạo ra chất phụ gia 9 có đường kính hạt trung bình bằng 60 µm. Bảng 3 minh họa thành phần và đặc tính của chất phụ gia 9.

Ví dụ so sánh 5: chất phụ gia 10

17,5% thủy tinh lỏng được điều chỉnh đến độ pH=1,6 bằng axit sulfuric và 1200g sol silic oxit a (có nghĩa là chứa 120g silic oxit) được bổ sung vào 7690g bột nhão boehmit bao gồm 13,0% khối lượng nhôm oxit. Hỗn hợp thu được được điều chỉnh đến độ pH=10,5 bằng dung dịch nước natri hydroxit 48% khối lượng và làm lão hóa tiếp ở 95°C trong 1 giờ để tạo ra bột nhão chứa nhôm oxit-silic oxit C

bao gồm 11% khối lượng silic oxit. Tổng nồng độ của nhôm oxit và silic oxit trong bột nhão chứa nhôm oxit-silic oxit C bằng 15% khối lượng.

4670g bột nhão chứa nhôm oxit-silic oxit C (chứa 700g nhôm oxit-silic oxit) được điều chỉnh đến độ pH=4,0 bằng axit sulfuric và 1600g sol silic oxit b (chứa 200g silic oxit) được bổ sung vào đó. Sau đó, 100g cao lanh được bổ sung vào và trộn một cách đồng nhất. Hỗn hợp thu được được sấy phun và sau đó khử muối bằng cách rửa để tạo ra chất phụ gia 10 có đường kính hạt trung bình bằng 60 μm . Bảng 3 minh họa thành phần và đặc tính của chất phụ gia 10.

Đánh giá hoạt tính

Sử dụng chất phụ gia 3, chất phụ gia 8, chất phụ gia 9 và chất phụ gia 10, tác dụng của hàm lượng silic oxit của nhôm oxit-silic oxit đối với hoạt tính được đánh giá. Bảng 3 minh họa kết quả đánh giá.

Như đã được thể hiện trong Bảng 3, sản lượng HCO bị giảm khi tăng lượng silic oxit trong nhôm oxit-silic oxit, tạo ra kết quả mỹ mãn. Tuy nhiên, khi hàm lượng silic oxit bằng 0% khối lượng, lượng axit rắn là nhỏ và do vậy làm giảm một chút sản lượng HCO, trong khi hàm lượng silic oxit bằng 11% khối lượng, lượng cốc tạo ra tăng.

Bảng 3

	Ví dụ 3	Ví dụ 5	Ví dụ so sánh 4	Ví dụ so sánh 5
Thành phần	Chất phụ gia 3	Chất phụ gia 8	Chất phụ gia 9	Chất phụ gia 10
Chất kết dính (silic oxit)	% khói lượng	20	20	20
Cao lanh	% khói lượng	10	10	10
Nhôm oxit-silic oxit	% khói lượng	70	-	70
Nhôm oxit	% khói lượng	-	-	-
Lượng silic oxit trong nhôm oxit-silic oxit	% khói lượng	3	5	0
Dặc tính				
Tỷ trọng khói	Ml/g	0,80	0,80	0,81
Diện tích bề mặt riêng	M ² /g	300	310	350
Tổng lượng axít rắn	Mmol/g	0,40	0,40	0,50
Lượng axít mạnh/	%	0	1	0
				4

Tổng lượng axít rắn					
Đánh giá hoạt tính					
Độ chuyển hóa	$\Delta\%$ khối lượng	+0,7	+0,7	+0,2	+0,8
Gasolin	$\Delta\%$ khối lượng	+0,4	+0,5	± 0	+0,3
LCO	$\Delta\%$ khối lượng	+0,7	+0,4	+0,1	+0,7
HCO	$\Delta\%$ khối lượng	-0,7	-0,4	-0,1	-0,8
Cốc	$\Delta\%$ khối lượng	± 0	+0,1	± 0	+0,3

<<Ví dụ thử nghiệm 4: tác dụng của lượng axit rắn>>

Ví dụ tham khảo 6: chất phụ gia 11

Bổ sung 500g cao lanh vào 858g dung dịch clorua nhôm bazơ b có nồng độ Al_2O_3 bằng 22,3% khói lượng (là ví dụ về chất kết dính được làm từ hợp chất nhôm oxit; chứa 200g nhôm oxit). Sau đó, 2140g bột nhão chứa nhôm oxit-silic oxit A (chứa 300g nhôm oxit-silic oxit) được điều chỉnh đến độ pH=5,0 bằng axit sulfuric được bổ sung vào và trộn một cách đồng nhất. Hỗn hợp thu được được sấy phun và sau đó khử muối bằng cách rửa để tạo ra chất phụ gia 11 có đường kính hạt trung bình bằng 60 μm . Bảng 4 minh họa thành phần và đặc tính của chất phụ gia 11.

Ví dụ 7: chất phụ gia 12

Bổ sung 300g cao lanh vào 858g dung dịch clorua nhôm bazơ b (chứa 200g nhôm oxit). Sau đó, 3570g bột nhão chứa nhôm oxit-silic oxit A (chứa 500g nhôm oxit-silic oxit) được điều chỉnh đến độ pH=4,5 bằng axit sulfuric được bổ sung vào và trộn một cách đồng nhất. Hỗn hợp thu được được sấy phun và sau đó khử muối bằng cách rửa để tạo ra chất phụ gia 12 có đường kính hạt trung bình bằng 60 μm . Bảng 4 minh họa thành phần và đặc tính của chất phụ gia 12.

Ví dụ 8: chất phụ gia 13

Bổ sung 100g cao lanh vào 858g dung dịch clorua nhôm bazơ b (chứa 200g nhôm oxit). Sau đó, 5000g bột nhão chứa nhôm oxit-silic oxit A (chứa 700g nhôm oxit-silic oxit) được điều chỉnh đến độ pH=4,0 bằng axit sulfuric được bổ sung vào và trộn một cách đồng nhất. Hỗn hợp thu được được sấy phun và sau đó khử muối bằng cách rửa để tạo ra chất phụ gia 13 có đường kính hạt trung bình bằng 60 μm . Bảng 4 minh họa thành phần và đặc tính của chất phụ gia 13.

Ví dụ so sánh 6: chất phụ gia 14

Bổ sung 600g cao lanh vào 858g dung dịch clorua nhôm bazơ b (chứa 200g nhôm oxit). Sau đó, 1430g bột nhão chứa nhôm oxit-silic oxit A (chứa 200g nhôm

oxit-silic oxit) được điều chỉnh đến độ pH=4,0 bằng axit sulfuric được bổ sung vào và trộn một cách đồng nhất. Hỗn hợp thu được được sấy phun và sau đó khử muối bằng cách rửa để tạo ra chất phụ gia 14 có đường kính hạt trung bình bằng 60 μm . Bảng 4 minh họa thành phần và đặc tính của chất phụ gia 14.

Ví dụ so sánh 7: chất phụ gia 15

Bổ sung 5710g bột nhão chứa nhôm oxit-silic oxit A (chứa 800g nhôm oxit-silic oxit) được điều chỉnh đến độ pH=4,0 bằng axit sulfuric vào 858g dung dịch clorua nhôm bazơ b (chứa 200g nhôm oxit). Sau khi trộn một cách đồng nhất, hỗn hợp thu được được sấy phun và sau đó khử muối bằng cách rửa để tạo ra chất phụ gia 15 có đường kính hạt trung bình bằng 60 μm . Bảng 4 minh họa thành phần và đặc tính của chất phụ gia 15.

Đánh giá hoạt tính

Sử dụng các chất phụ gia 11 đến 15, tác dụng của lượng axit rắn trong chất phụ gia đối với hoạt tính của chúng được đánh giá. Bảng 4 minh họa kết quả đánh giá.

Như đã được thể hiện trong Bảng 4, cả trong trường hợp của chất kết dính sol nhôm oxit, như trong trường hợp chất kết dính sol silic oxit, khi lượng axit rắn nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,4mmol/g, với việc tăng lượng axit rắn, hiệu suất của quá trình cracking phân đoạn dầu nặng tăng và lượng phân đoạn HCO bị giảm, tạo ra kết quả mỹ mãn. Tuy nhiên, khi lượng axit rắn bằng 0,07mmol/g, hiệu suất của quá trình cracking phân đoạn dầu nặng tăng và lượng phân đoạn HCO tăng, trong khi lượng axit rắn bằng 0,5mmol/g, lượng cốc được tạo ra tăng.

Bảng 4

	Ví dụ tham khảo 6	Ví dụ 7	Ví dụ 8	Ví dụ so sánh 6	Ví dụ so sánh 7
Chất phụ gia 11	Chất phụ gia 12	Chất phụ gia 13	Chất phụ gia 14	Chất phụ gia 15	
Thành phần					
Chất kết dính (nhôm oxit) % khối lượng	20	20	20	20	20
Cao lanh % khối lượng	50	30	10	60	-
Nhôm oxit-silic oxit % khối lượng	30	50	70	20	80
Đặc tính					
Tỷ trọng khối Ml/g	0,80	0,75	0,70	0,82	0,65
Diện tích bê mặt riêng M ² /g	100	210	280	90	310
Tổng lượng axit rắn Mmol/g	0,10	0,30	0,40	0,07	0,50
Lượng axit mạnh/ %	0	0	0	0	0
Tổng lượng axit rắn					
Danh giá hoạt tính					

Độ chuyển hóa	$\Delta\%$ khối lượng	+0,1	+0,3	+0,5	+0,1	+0,8
Gasolin	$\Delta\%$ khối lượng	+0,1	+0,3	+0,4	± 0	+0,4
LCO	$\Delta\%$ khối lượng	+0,2	+0,4	+0,7	+0,1	+0,8
HCO	$\Delta\%$ khối lượng	-0,3	-0,4	-0,7	-0,1	-0,8
Cốc	$\Delta\%$ khối lượng	± 0	+0,1	+0,1	± 0	+0,3

<<Ví dụ thử nghiệm 5: tác dụng của diện tích bề mặt riêng>>

Ví dụ 9: chất phụ gia 16

Bổ sung 100g cao lanh vào 858g dung dịch clorua nhôm bazơ b (chứa 200g nhôm oxit). Sau đó, 2860g bột nhão chứa nhôm oxit-silic oxit A (chứa 400g nhôm oxit-silic oxit) được điều chỉnh đến độ pH=4,0 bằng axit sulfuric và 300g zeolit loại Y siêu bền được bổ sung vào và trộn một cách đồng nhất. Hỗn hợp thu được được sấy phun và sau đó khử muối bằng cách rửa để tạo ra chất phụ gia 16 có đường kính hạt trung bình bằng 60 μm . Bảng 5 minh họa thành phần và đặc tính của chất phụ gia 16.

Ví dụ so sánh 8: chất phụ gia 17

Bổ sung 100g cao lanh vào 858g dung dịch clorua nhôm bazơ b (chứa 200g nhôm oxit). Sau đó, 1430g bột nhão chứa nhôm oxit-silic oxit A (chứa 200g nhôm oxit-silic oxit) được điều chỉnh đến độ pH=4,0 bằng axit sulfuric và 500g zeolit loại Y siêu bền được bổ sung vào và trộn một cách đồng nhất. Hỗn hợp thu được được sấy phun và sau đó khử muối bằng cách rửa để tạo ra chất phụ gia 17 có đường kính hạt trung bình bằng 60 μm . Bảng 5 minh họa thành phần và đặc tính của chất phụ gia 17.

Đánh giá hoạt tính

Sử dụng chất phụ gia 11, chất phụ gia 13, chất phụ gia 14, chất phụ gia 16 và chất phụ gia 17, tác dụng của diện tích bề mặt riêng đối với hoạt tính được đánh giá. Bảng 5 minh họa kết quả đánh giá. Chất phụ gia 17 có tỷ trọng khói thấp và khó sử dụng trong thiết bị thực, so hoạt tính của nó không được đánh giá.

Như đã được thể hiện trong Bảng 5, khi diện tích bề mặt riêng nằm trong khoảng từ 100 đến 350 m^2/g , số vị trí phản ứng với phân đoạn dầu nặng tăng, nhờ đó sản lượng HCO bị giảm, tạo ra kết quả mỹ mãn. Tuy nhiên, khi diện tích bề mặt riêng bằng 90 m^2/g , số vị trí phản ứng là nhỏ, vì vậy sản lượng HCO tăng, trong khi nó bằng 410 m^2/g , mặc dù không mong đợi số vị trí phản ứng lớn, nhờ đó phân

20313

đoạn dầu nặng có thể được cracking một cách có hiệu quả, chất phụ gia này có tỷ trọng khói thấp và do vậy là không thích hợp.

Bảng 5

	Ví dụ tham khảo 6	Ví dụ 8	Ví dụ 9	Ví dụ so sánh 6	Ví dụ so sánh 8
Chất phụ gia 11	Chất phụ gia 11	Chất phụ gia 13	Chất phụ gia 16	Chất phụ gia 14	Chất phụ gia 17
Thành phần					
Chất kết dính (nhôm oxit) % khối lượng	20	20	20	20	20
Cao lanh % khối lượng	50	10	10	60	10
Nhôm oxit-silic oxit % khối lượng	30	70	40	20	20
Zeolit % khối lượng	-	-	30	-	50
Đặc tính					
Tỷ trọng khối Ml/g	0,80	0,70	0,70	0,82	0,56
Diện tích bê mặt riêng M ² /g	100	280	350	90	410
Tổng lượng axit rắn Mmol/g	0,10	0,40	0,30	0,07	0,20
Lượng axit mạnh/ %	0	0	5	0	10
Tổng lượng axit rắn					
Đánh giá hoạt tính					

Độ chuyên hoá	$\Delta\%$ khối lượng	+0,1	+0,5	+0,3	+0,1	-
Gasolin	$\Delta\%$ khối lượng	+0,1	+0,4	+0,5	± 0	-
LCO	$\Delta\%$ khối lượng	+0,2	+0,7	+0,2	+0,1	-
HCO	$\Delta\%$ khối lượng	-0,3	-0,7	-0,5	-0,1	-
Cốc	$\Delta\%$ khối lượng	± 0	+0,1	+0,1	± 0	-

Như được mô tả ở trên, chất phụ gia cho chất xúc tác dùng trong quy trình cracking xúc tác tầng sôi theo sáng chế cho phép phân đoạn dầu nặng trong nguyên liệu nạp được cracking một cách hữu hiệu và cung triệt cả lượng cốc tạo ra, làm cho có thể thu được gasolin và LCO với sản lượng cao. Điều này có thể được cho là do các nguyên nhân sau. Chất phụ gia này, khác biệt ở chỗ có diện tích bề mặt riêng cao và cả tỷ lệ của axit mạnh so với tổng axit rắn là thấp. Thông thường, khi tỷ lệ của axit mạnh là cao, hoạt tính phản ứng sẽ cao; tuy nhiên, có vấn đề là khi phản ứng cracking xảy ra quá mức, dẫn đến lượng cốc tạo ra cao. Do đó, khi tỷ lệ của axit mạnh so với tổng axit rắn trong chất phụ gia bị loại bỏ và ngoài ra diện tích bề mặt riêng tăng để giảm lượng axit rắn trên đơn vị diện tích bề mặt, việc tăng lượng cốc tạo ra do việc cracking quá mức nguyên liệu nạp có thể bị loại bỏ.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chất phụ gia cho chất xúc tác dùng trong quy trình cracking xúc tác tầng sôi được sản xuất bằng cách sấy phun hỗn hợp bột nhão bao gồm chất kết dính và nhôm oxit-silic oxit, khác biệt ở chỗ:

chất phụ gia cho chất xúc tác dùng trong quy trình crackning xúc tác tầng sôi này có diện tích bề mặt riêng nằm trong khoảng từ $200\text{m}^2/\text{g}$ đến $350\text{m}^2/\text{g}$ và tổng lượng axit rắn nằm trong khoảng từ 0,20 đến 0,40mmol/g như được xác định bằng phép đo nhiệt lượng hấp phụ amoniac.

2. Chất phụ gia cho chất xúc tác dùng trong quy trình cracking xúc tác tầng sôi theo điểm 1, khác biệt ở chỗ tỷ lệ của axit mạnh so với tổng lượng axit rắn là nhỏ hơn hoặc bằng 20%, trong đó axit mạnh được xác định cùng với nhiệt lượng hấp phụ là 110kJ/mol hoặc lớn hơn trong phép đo nhiệt lượng hấp phụ ammoniac.

3. Chất phụ gia cho chất xúc tác dùng trong quy trình cracking xúc tác tầng sôi theo điểm 1, khác biệt ở chỗ hỗn hợp bột nhão này bao gồm silic oxit xốp hoặc zeolit.

4. Chất phụ gia cho chất xúc tác dùng trong quy trình cracking xúc tác tầng sôi theo điểm 1, khác biệt ở chỗ tỷ lệ của nhôm oxit-silic oxit trong hỗn hợp bột nhão nằm trong khoảng từ 20% khối lượng đến dưới 80% khối lượng.

5. Chất phụ gia cho chất xúc tác dùng trong quy trình cracking xúc tác tầng sôi theo điểm 1, khác biệt ở chỗ nhôm oxit-silic oxit có hàm lượng silic oxit nằm trong khoảng từ lớn hơn 0% khối lượng đến dưới 10% khối lượng.

6. Chất phụ gia cho chất xúc tác dùng trong quy trình cracking xúc tác tầng sôi theo điểm 1, khác biệt ở chỗ chất kết dính là hợp chất silic oxit hoặc hợp chất nhôm.