



(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) 
1-0022316

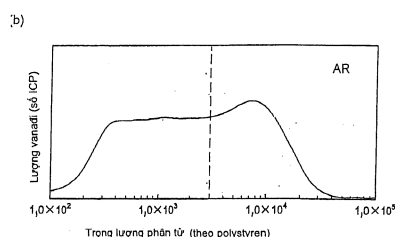
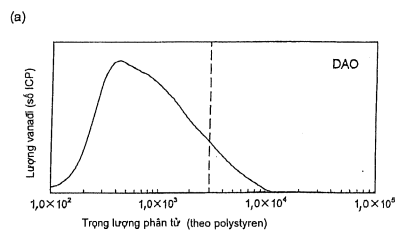
(51)⁷ **C10G 65/04, 45/08**

(13) **B**

- (21) 1-2016-00955 (22) 11.07.2014
(86) PCT/JP2014/068620 11.07.2014 (87) WO2015/029617A1 05.03.2015
(30) 2013-180565 30.08.2013 JP
(45) 25.11.2019 380 (43) 25.05.2016 338
(73) JX NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION (JP)
6-3, Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8162, Japan
(72) MORI Hirotaka (JP), KOIDE Ryutaro (JP), HUKUI Yoshiaki (JP), TAKASAKI Satoshi (JP)
(74) Công ty TNHH một thành viên Sở hữu trí tuệ VCCI (VCCI-IP CO.,LTD)

(54) **PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT DẦU HYDROCACBON**

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất dầu hydrocacbon mà có thể làm giảm đến mức tối thiểu sự khử hoạt tính của chất xúc tác khử lưu huỳnh. Theo một phương án của sáng chế, phương pháp sản xuất dầu hydrocacbon này bao gồm: bước khử kim loại mà trong đó chỉ dầu đã khử asphan bằng dung môi được tiếp xúc với chất xúc tác khử kim loại với sự có mặt của khí hydro; và bước khử lưu huỳnh mà trong đó dầu đã khử asphan mà đã trải qua bước khử kim loại được tiếp xúc với chất xúc tác khử lưu huỳnh với sự có mặt của khí hydro. Theo phương án của sáng chế, chất xúc tác khử kim loại bao gồm chất xúc tác hoạt tính yếu, tỷ lệ của chất xúc tác hoạt tính yếu này là bằng hoặc lớn hơn 50% thể tích so với chất xúc tác khử kim loại, tỷ lệ của chất xúc tác hoạt tính mạnh là bằng hoặc lớn hơn 0% thể tích so với chất xúc tác khử kim loại. Chất xúc tác hoạt tính yếu chứa chất mang xốp và nguyên tố nhóm VI được mang trên chất mang này, hàm lượng của nguyên tố nhóm VIII trong chất xúc tác hoạt tính yếu là bằng hoặc lớn hơn 0% khối lượng, chất xúc tác hoạt tính mạnh chứa chất mang xốp và nguyên tố nhóm VI và nguyên tố nhóm VIII được mang trên chất mang này, và hàm lượng của nguyên tố nhóm VIII trong chất xúc tác hoạt tính yếu là thấp hơn hàm lượng của nguyên tố nhóm VIII trong chất xúc tác hoạt tính mạnh.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất dầu hydrocacbon.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong quy trình lọc dầu mỏ, dầu cặn (cặn chung cất trong khí quyển, AR) có thể thu được nhờ quá trình chưng cất dầu thô trong khí quyển. Mỗi trong số cặn chưng cất trong khí quyển và dầu gazoin chân không thu được bằng cách chưng cất chân không cặn chưng cất trong khí quyển được xử lý khử lưu huỳnh hoặc xử lý crackinh xúc tác, và nhờ đó có thể thu được các sản phẩm như xăng, dầu nền bôi trơn, hoặc các hóa chất khác. Trong khi đó, dầu cặn chân không thu được bằng phương pháp chưng cất chân không chưng cất trong khí quyển là sản phẩm có lợi nhuận thấp so với các sản phẩm trên. Theo đó, tốt hơn là sản xuất các sản phẩm có lợi nhuận cao từ dầu cặn chân không.

Theo tài liệu sáng chế 1 dưới đây, kỹ thuật được bộc lộ mà trong đó dầu bị khử asphan bởi dung môi (DAO: dầu khử asphan) thu được nhờ quá trình khử asphan dầu cặn chân không được trộn với cặn chưng cất trong khí quyển và/hoặc dầu gazoin chân không, từ đó tạo ra dầu thô, và dầu thô được cho trải qua quá trình tinh chế bằng hydro để sản xuất nhiên liệu như xăng.

Danh sách trích dẫn

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: Công bố đơn sáng chế Nhật Bản chưa thẩm định số 2012-197350

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề kỹ thuật

Thông thường, quá trình tinh chế bằng hydro cho dầu thô bao gồm bước khử kim loại và bước khử lưu huỳnh sau đó. Trong bước khử kim loại, dầu thô được tiếp xúc với chất xúc tác khử kim loại và sau đó được hydro hóa, sao cho

thành phần kim loại (chất độc xúc tác) mà gây ra sự biến chất của chất xúc tác khử lưu huỳnh hydro hóa được loại bỏ khỏi dầu thô. Trong bước khử lưu huỳnh, dầu thô được sử dụng trong bước khử kim loại được tiếp xúc với chất xúc tác khử lưu huỳnh và sau đó được hydro hóa, để loại bỏ lượng lưu huỳnh khỏi dầu thô.

Nhờ các nghiên cứu của các tác giả sáng chế, đã thấy rằng khi quá trình tinh chế bằng hydro của dầu khử asphan được thực hiện theo cách giống như quá trình tinh chế bằng hydro cho cặn chung cất trong khí quyển thông thường, hoạt tính (hoạt tính khử kim loại) của chất xúc tác khử kim loại thường dùng để loại bỏ thành phần kim loại sớm đạt giới hạn dưới trái với mong đợi và hoạt tính khử lưu huỳnh của chất xúc tác khử lưu huỳnh cũng giảm nhanh chóng do sự khử hoạt tính của chất xúc tác khử kim loại sau đó. Tức là, khi quá trình tinh chế bằng hydro của dầu khử asphan được thực hiện bằng cách sử dụng chất xúc tác khử kim loại và chất xúc tác khử lưu huỳnh đối với cặn chung cất trong khí quyển thông thường, tuổi thọ của mỗi chất xúc tác trở nên ngắn hơn so với trường hợp tinh chế bằng hydro của cặn chung cất trong khí quyển.

Sáng chế đã được thực hiện khi xét đến các vấn đề nêu trên của giải pháp kỹ thuật trước, và mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp sản xuất dầu hydrocacbon mà có thể ngăn chặn sự khử hoạt tính của chất xúc tác khử lưu huỳnh.

Cách thức giải quyết vấn đề

Theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất dầu hydrocacbon bao gồm: bước khử kim loại trong đó chỉ dầu khử asphan được cho tiếp xúc với chất xúc tác khử kim loại cùng với khí hydro; và bước khử lưu huỳnh trong đó dầu khử asphan đã trải qua bước khử kim loại được cho tiếp xúc với chất xúc tác khử lưu huỳnh cùng với khí hydro, trong đó chất xúc tác khử kim loại chứa ít nhất một chất xúc tác hoạt tính yếu, tỉ lệ thể tích của chất xúc tác hoạt tính yếu là bằng hoặc lớn hơn 50% thể tích so với toàn bộ chất xúc tác khử kim loại, tỉ lệ thể tích của chất xúc tác hoạt tính mạnh là bằng hoặc lớn hơn 0% thể tích so với toàn bộ chất xúc tác khử kim loại, chất xúc tác hoạt tính yếu có chất mang xốp và nguyên tố nhóm VI được mang trên chất mang, hàm lượng của nguyên tố nhóm

VIII là bằng hoặc lớn hơn 0% khối lượng tính theo khối lượng chất xúc tác trong chất xúc tác hoạt tính yếu, chất xúc tác hoạt tính mạnh có chất mang xốp và nguyên tố nhóm VI và nguyên tố nhóm VIII được mang trên chất mang này, và hàm lượng của nguyên tố nhóm VIII tính theo khối lượng chất xúc tác trong chất xúc tác hoạt tính yếu là thấp hơn hàm lượng của nguyên tố nhóm VIII tính theo khối lượng chất xúc tác trong chất xúc tác hoạt tính mạnh. Cả chất xúc tác khử kim loại và chất xúc tác khử lưu huỳnh đều có hoạt tính hydro hóa.

Tốt hơn là, hàm lượng của nguyên tố nhóm VI tính theo khối lượng chất xúc tác trong chất xúc tác hoạt tính yếu là thấp hơn hàm lượng của nguyên tố nhóm VI tính theo khối lượng chất xúc tác trong chất xúc tác hoạt tính mạnh.

Tốt hơn là, nguyên tố nhóm VI là ít nhất một nguyên tố trong số molypden hoặc vonfram, và nguyên tố nhóm VIII là ít nhất một nguyên tố trong số niken hoặc coban.

Tốt hơn là, hàm lượng của oxit của nguyên tố nhóm VI tính theo khối lượng chất xúc tác trong chất xúc tác hoạt tính yếu là từ 1% khối lượng đến nhỏ hơn 8% khối lượng, và hàm lượng của oxit nguyên tố nhóm VIII tính theo khối lượng chất xúc tác trong chất xúc tác hoạt tính yếu là từ 0% khối lượng đến ít hơn 1% khối lượng.

Tốt hơn là, trong bước khử kim loại, nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 350 đến 450°C, áp suất riêng phần của khí hydro nằm trong khoảng từ 5 đến 25MPa, tốc độ tỷ đối hàng giờ của chất lỏng (LHSV - liquid hourly space velocity) nằm trong khoảng từ 0,1 đến 3,0 giờ⁻¹, và tỉ lệ hydro/dầu (tỉ lệ khối lượng khí hydro so với khối lượng dầu khử asphan) nằm trong khoảng từ 400 đến 1500 Nm³/m³.

Hơn nữa là, trong bước khử lưu huỳnh, nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 350 đến 450°C, áp suất riêng phần của khí hydro nằm trong khoảng từ 5 đến 25MPa, tốc độ tỷ đối hàng giờ của chất lỏng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 3,0 h⁻¹, và tỉ lệ hydro/dầu nằm trong khoảng từ 400 đến 1500 Nm³/m³.

Hiệu quả của sáng chế

Sáng chế tạo ra phương pháp sản xuất dầu hydrocacbon mà có thể ngăn chặn sự khử hoạt tính của chất xúc tác khử lưu huỳnh.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig. 1a minh họa sự phân bố trọng lượng phân tử của hợp chất chứa vanadi có trong dầu khử asphan, và Fig. 1b minh họa sự phân bố trọng lượng phân tử của hợp chất chứa vanadi có trong cặn chung cất trong khí quyển.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các phương án ưu tiên của sáng chế sẽ được mô tả chi tiết dưới đây. Tuy nhiên, sáng chế không chỉ giới hạn ở các phương án này.

Trong phương pháp sản xuất dầu hydrocacbon theo phương án này, dầu cặn (cặn chung cất trong khí quyển) thu được bằng sự chưng cất khí quyển dầu thô. Cặn chưng cất trong khí quyển là dầu nặng trong đó hàm lượng của phần cất có điểm sôi bằng hoặc cao hơn 343°C chiếm 80% khối lượng hoặc lớn hơn. Dầu gazoin chân không và dầu cặn chân không thu được bằng cách chưng cất chân không cặn chưng cất trong khí quyển. Kiểu dầu thô không bị giới hạn cụ thể. Các ví dụ cụ thể về dầu thô có thể bao gồm dầu thô gốc dầu mỏ, dầu thô tổng hợp có nguồn gốc từ cát dầu, và dầu được trùng chỉnh bitum.

Bằng cách khử lưu huỳnh (ví dụ, khử lưu huỳnh hydro hóa) của dầu gazoin chân không và crackinh xúc tác lỏng hoặc crackinh bằng hydro sau khi khử lưu huỳnh, có thể thu được dầu hydrocacbon. Tương tự, dầu hydrocacbon có thể thu được bằng cách khử lưu huỳnh cặn chưng cất trong khí quyển và crackinh xúc tác hoặc crackinh bằng hydro sau khi khử lưu huỳnh.

Dầu khử asphan thu được bằng cách khử asphan cho dầu cặn chân không. Dầu khử asphan là phần cất thu được bằng cách chiết dầu nặng (ví dụ, dầu cặn chân không) có sử dụng dung môi trong bước khử asphan, trong đó hàm lượng phần cất có điểm sôi bằng hoặc cao hơn 550°C chiếm 70% khối lượng hoặc lớn hơn. Về dung môi được sử dụng trong bước khử asphan, có thể sử dụng hydrocacbon no dạng chuỗi có từ 3 đến 6 nguyên tử cacbon. Ví dụ cụ thể về dung môi này có thể bao gồm propan, butan mạch thẳng, isobutan, pentan mạch thẳng,

isopentan, và hexan mạch thẳng. Những dung môi này có thể được sử dụng riêng biệt hoặc kết hợp với vài loại dung môi.

Phương pháp sản xuất dầu hydrocacbon theo phương án này bao gồm bước khử kim loại bằng cách sử dụng dầu khử asphan và bước khử lưu huỳnh tiếp theo. Trong bước khử kim loại, chỉ dầu khử asphan được cho tiếp xúc với chất xúc tác khử kim loại với sự có mặt của khí hydro. Kết quả là, các thành phần kim loại chứa trong dầu khử asphan được loại bỏ. Trong bước khử lưu huỳnh, dầu khử asphan được dùng trong bước khử kim loại được cho tiếp xúc với chất xúc tác khử lưu huỳnh với sự có mặt của khí hydro. Kết quả là, các hàm lượng lưu huỳnh (và các hàm lượng khí nitơ) có trong dầu khử asphan được loại bỏ. Bằng cách crackinh xúc tác lỏng hoặc hydrocrackinh của dầu khử asphan đã trải qua bước khử kim loại và bước khử lưu huỳnh, có thể thu được dầu hydrocacbon.

Các thành phần kim loại mà là chất độc xúc tác đối với chất xúc tác khử lưu huỳnh được loại bỏ khỏi dầu khử asphan trong bước khử kim loại, nhờ đó có thể ngăn chặn sự khử hoạt tính của chất xúc tác khử lưu huỳnh trong bước khử lưu huỳnh và kéo dài tuổi thọ của chất xúc tác khử lưu huỳnh.

Dưới đây, bước khử kim loại và bước khử lưu huỳnh sẽ được mô tả chi tiết.

Hợp chất chứa kim loại là vật liệu chứa kim loại và hydrocacbon. Cấu trúc của hợp chất chứa kim loại không bị giới hạn cụ thể. Ví dụ, hydrocacbon và kim loại có thể hình thành liên kết hóa học (ví dụ, liên kết phối trí) hoặc kim loại cụ thể có thể được phủ hydrocacbon. Kim loại, ví dụ, có thể là niken hoặc vanadi. Hydrocacbon là không bị giới hạn cụ thể, tuy nhiên, có thể bao gồm hydrocacbon dạng chuỗi hoặc đồng phân của nó, hydrocacbon mạch vòng, hợp chất dị vòng hoặc hydrocacbon thơm. Khi trọng lượng phân tử của hợp chất chứa kim loại nhỏ hơn, sự hydro hóa hoặc crackinh hợp chất chứa kim loại tiến hành dễ dàng nhờ chất xúc tác khử kim loại, và kim loại dễ dàng bị loại bỏ khỏi hợp chất chứa kim loại. Kim loại bị loại bỏ khỏi hợp chất chứa kim loại trong bước khử kim loại đi vào các lỗ được tạo ra trong chất xúc tác khử kim loại.

Như mô tả ở trên, vì trọng lượng phân tử của hợp chất chứa kim loại nhỏ

hơn, kim loại dễ dàng đi vào trong chất xúc tác khử kim loại. Dưới đây, hợp chất chứa kim loại có trọng lượng phân tử tương đối nhỏ được gọi là "thành phần kim loại có thể phân ly được". Ngoài ra, hợp chất chứa kim loại có trọng lượng phân tử tương đối lớn được gọi là "thành phần kim loại bền". Hợp chất chứa kim loại có vanadi được gọi là hợp chất chứa vanadi.

Fig. 1a mô tả sự phân bố trọng lượng phân tử (sau đây được gọi là "sự phân bố DAO" (sự phân bố dầu khử asphan)) của hợp chất chứa vanadi chứa trong dầu khử asphan. Sự phân bố dầu khử asphan thu được bởi thử nghiệm dưới đây được thực hiện bởi các tác giả sáng chế.

Trong thử nghiệm này, dầu khử asphan được cắt phân đoạn phụ thuộc vào các sự chênh lệch về trọng lượng phân tử, bằng cách sử dụng sắc ký thẩm gel (GPC – Gel Permeation Chromatography). Trọng lượng phân tử của các thành phần riêng được cắt phân đoạn là trọng lượng phân tử (trọng lượng phân tử tương đối) của polystyren được xác định từ đường chuẩn thu được bằng cách sử dụng polystyren làm mẫu tham chiếu. Nồng độ kim loại (vanadi) chứa trong mỗi thành phần được cắt phân đoạn bằng GPC tính theo trọng lượng khối hoặc mol được đo bởi phổ phát xạ nguyên tử plasma ghép cặp cảm ứng (inductively coupled plasma-ICP). Trong Fig. 1a, trục hoành là giá trị trọng lượng phân tử của hợp chất chứa vanadi dựa trên GPC. Thang chia độ của trục hoành là thang loga. Trong Fig. 1a, trục tung là giá trị tương ứng với nồng độ vanadi đo được bởi phổ phát xạ nguyên tử plasma ghép cặp cảm ứng (ICP-AES) và thể hiện lượng vanadi ở từng trọng lượng phân tử trên trục hoành.

Fig. 1b mô tả sự phân bố trọng lượng phân tử (sau đây được gọi là "sự phân bố AR (cặn chung cất trong khí quyển)") của hợp chất chứa vanadi có trong cặn chung cất trong khí quyển. Tương tự với sự phân bố dầu khử asphan, sự phân bố cặn chung cất trong khí quyển thu được bởi các tác giả sáng chế dựa trên phổ phát xạ nguyên tử ICP và GPC đối với cặn chung cất trong khí quyển.

Sự phân bố dầu khử asphan được thể hiện trên Fig. 1a có một đỉnh ở trọng lượng phân tử nhỏ. Ngoài ra, sự phân bố dầu khử asphan thể hiện rằng lượng thành phần kim loại (thành phần vanadi) là nhỏ ở vùng mà ở đó trọng lượng phân

tử là lớn. Trong khi đó, sự phân bố cặn chung cất trong khí quyển như mô tả trong Fig. 1b chỉ ra rằng một lượng lớn thành phần kim loại (thành phần vanadi) tồn tại vượt quá vùng có trọng lượng phân tử lớn từ vùng có trọng lượng phân tử nhỏ, ngược với sự phân bố dầu khử asphan. Tức là, hầu hết các thành phần kim loại (thành phần vanadi) chứa trong dầu khử asphan là thành phần kim loại có thể phân giải được, và cặn chung cất trong khí quyển chứa một lượng lớn các thành phần kim loại bền cũng như thành phần kim loại có thể phân giải được ngược với dầu khử asphan.

Trong trường hợp thực hiện bước khử kim loại sử dụng cặn chung cất trong khí quyển hơn là dầu khử asphan, vì cặn chung cất trong khí quyển chứa một lượng lớn các thành phần kim loại bền cũng như thành phần kim loại có thể phân giải được, thành phần kim loại này được loại bỏ dễ dàng khỏi cặn chung cất trong khí quyển khi hoạt tính hydro hóa của chất xúc tác khử kim loại cao hơn.

Trong khi đó, hầu hết các thành phần kim loại chứa dầu khử asphan là thành phần kim loại có thể phân giải được. Do đó, khi hoạt tính hydro hóa của chất xúc tác khử kim loại sử dụng trong bước khử kim loại của dầu khử asphan là cao tương đương với hoạt tính hydro hóa của chất xúc tác khử kim loại cho cặn chung cất trong khí quyển, sự hydro hóa thành phần kim loại có thể phân giải được diễn ra quá mức ở bề mặt của chất xúc tác khử kim loại trong một khoảng thời gian ngắn. Kết quả là, một lượng dư của kim loại bắt nguồn từ thành phần kim loại kết lắng gần bề mặt chất xúc tác khử kim loại trong một khoảng thời gian ngắn và do vậy, kim loại này chặn các lối vào của các lỗ được tạo ra trong chất xúc tác khử kim loại, do đó mà kim loại khó đi vào các lỗ của chất xúc tác. Tức là, khi hoạt tính hydro hóa của chất xúc tác khử kim loại cho dầu khử asphan quá cao, thành phần kim loại rất khó bị loại bỏ khỏi dầu khử asphan. Như vậy, do thành phần kim loại còn lại trong dầu khử asphan, sự khử hoạt tính của chất xúc tác khử lưu huỳnh diễn ra trong bước khử lưu huỳnh sau bước khử kim loại.

Qua các thử nghiệm, các tác giả sáng chế đã nhận thấy rằng kim loại bị kết lắng không chỉ ở gần bề mặt chất xúc tác khử kim loại mà còn bên trong chất xúc tác khử kim loại khi cặn chung cất trong khí quyển được cho tiếp xúc với chất xúc

tác khử kim loại có hoạt tính hydro hóa cao. Ngoài ra, qua các thử nghiệm, các tác giả sáng chế cũng nhận thấy rằng lượng kim loại kết lắng gần bề mặt chất xúc tác khử kim loại cao hơn rất nhiều so với lượng kim loại kết lắng bên trong chất xúc tác khử kim loại khi dầu khử asphan được cho tiếp xúc với chất xúc tác khử kim loại có hoạt tính hydro hóa cao. Thông qua các kết quả thử nghiệm này, cơ chế khử hoạt tính của chất xúc tác khử kim loại được làm sáng tỏ.

Sau đó, các tác giả sáng chế nhận thấy rất khó để khử hoạt tính chất xúc tác khử kim loại dựa trên các phát hiện ở trên về mối tương quan giữa trọng lượng phân tử của hợp chất chứa vanadi và hoạt tính khử kim loại của chất xúc tác khử kim loại.

Chất xúc tác khử kim loại theo phương án này bao gồm ít nhất là một chất xúc tác hoạt tính yếu. Chất xúc tác hoạt tính yếu là chất xúc tác có hoạt tính hydro hóa thấp hơn hoạt tính hydro hóa của chất xúc tác hoạt tính mạnh mà phù hợp cho bước khử kim loại thông thường của cặn chưng cất trong khí quyển. Tỷ lệ thể tích của chất xúc tác hoạt tính yếu là từ 50% thể tích đến 100% thể tích so với toàn bộ chất xúc tác khử kim loại. Tỷ lệ thể tích của chất xúc tác hoạt tính yếu có thể là bằng hoặc lớn hơn 60% thể tích, bằng hoặc lớn hơn 70% thể tích, bằng hoặc lớn hơn 80% thể tích, hoặc bằng hoặc lớn hơn 90% thể tích so với toàn bộ chất xúc tác khử kim loại. Trong khi đó, tỷ lệ thể tích của chất xúc tác hoạt tính cao là từ 0% thể tích đến ít hơn 50% thể tích so với toàn bộ chất xúc tác khử kim loại. Tỷ lệ thể tích của chất xúc tác hoạt tính cao có thể là bằng hoặc nhỏ hơn 40% thể tích, bằng hoặc nhỏ hơn 30% thể tích, bằng hoặc nhỏ hơn 20% thể tích, hoặc bằng hoặc nhỏ hơn 10% thể tích so với toàn bộ chất xúc tác khử kim loại. Chất xúc tác khử kim loại chỉ có thể thu được từ chất xúc tác hoạt tính yếu. Tức là, chất xúc tác khử kim loại có thể không chứa chất xúc tác hoạt tính mạnh.

Theo phương án này, khi tỷ lệ thể tích của chất xúc tác hoạt tính yếu trong chất xúc tác khử kim loại nằm trong khoảng nêu trên, ngăn chặn được hiện tượng là hydro hóa của thành phần kim loại có thể phân giải được chứa trong dầu khử asphan diễn ra nhanh chóng trên bề mặt của chất xúc tác khử kim loại. Kết quả là, ngăn chặn được hiện tượng là lượng dư kim loại có nguồn gốc từ thành phần kim

loại kết lắng gần bề mặt của chất xúc tác khử kim loại trong một khoảng thời gian ngắn, và như vậy, lỗi vào các lỗ được tạo ra trong chất xúc tác khử kim loại hầu như không bị chặn bởi kim loại đó. Do đó, theo phương án này, kim loại dễ dàng nằm trong các lỗ của chất xúc tác trong một khoảng thời gian dài, và thành phần kim loại dễ dàng bị loại bỏ khỏi dầu khử asphan. Do đó, thành phần kim loại hầu như không còn lại trong dầu khử asphan được đem đi khử kim loại, và hiện tượng khử hoạt tính của chất xúc tác khử lưu huỳnh do thành phần kim loại được ngăn chặn trong bước khử lưu huỳnh. Tức là, tuổi thọ của chất xúc tác khử lưu huỳnh được kéo dài.

Khi chất xúc tác khử kim loại bao gồm cả chất xúc tác hoạt tính yếu và chất xúc tác hoạt tính mạnh, chất xúc tác khử kim loại tốt hơn là có phần chất xúc tác hoạt tính yếu (lớp chất xúc tác hoạt tính yếu) chứa chất xúc tác hoạt tính yếu và phần chất xúc tác hoạt tính mạnh (lớp chất xúc tác hoạt tính mạnh) chứa chất xúc tác hoạt tính mạnh. Sau đó, dầu khử asphan tốt hơn là tiếp xúc với phần chất xúc tác hoạt tính mạnh sau khi tiếp xúc với phần chất xúc tác hoạt tính yếu. Trong trường hợp này, ngăn chặn được hiện tượng là sự hydro hóa thành phần kim loại có thể phân ly được diễn ra nhanh chóng trên bề mặt chất xúc tác hoạt tính mạnh, và các lỗi vào của các lỗ được tạo ra trong chất xúc tác hoạt tính mạnh hầu như không bị chặn bởi kim loại này.

Chất xúc tác hoạt tính yếu có chất mang xốp và nguyên tố nhóm VI được mang trên chất mang này. Trong chất xúc tác hoạt tính yếu, hàm lượng của nguyên tố nhóm VIII là bằng hoặc lớn hơn 0% khối lượng tính theo khối lượng chất xúc tác. Trong khi đó, chất xúc tác hoạt tính mạnh có chất mang xốp và nguyên tố nhóm VI và nguyên tố nhóm VIII được mang trên chất mang này. Hàm lượng của nguyên tố nhóm VIII tính theo khối lượng chất xúc tác trong chất xúc tác hoạt tính yếu là thấp hơn hàm lượng của nguyên tố nhóm VIII tính theo khối lượng chất xúc tác trong chất xúc tác hoạt tính mạnh.

Vì hoạt tính hydro hóa của chất xúc tác hoạt tính yếu có thành phần như được nêu ở trên thấp hơn hoạt tính hydro hóa của chất xúc tác hoạt tính mạnh có thành phần như được nêu trên, sự khử hoạt tính chất xúc tác khử kim loại và chất

xúc tác khử lưu huỳnh có thể được ngăn chặn như được nêu ở trên.

Chất mang xốp chứa trong chất xúc tác hoạt tính yếu hoặc chất xúc tác hoạt tính mạnh không bị giới hạn cụ thể. Ví dụ cụ thể về chất mang xốp có thể bao gồm oxit vô cơ như nhôm oxit, silic đioxit, hoặc silic đioxit-nhôm oxit. Chất mang của chất xúc tác hoạt tính yếu và chất mang của chất xúc tác hoạt tính mạnh có thể tương đương hoặc khác nhau. Mỗi chất xúc tác khử kim loại tốt hơn là có kích thước lỗ trung tâm nằm trong khoảng từ 10 đến 50nm. Kích thước lỗ trung tâm là kích thước lỗ có thể tích lỗ chứa $V/2$ theo đường cong thể tích lỗ chứa thu được bằng cách gộp thể tích của mỗi lỗ có đường kính khi thể tích lỗ chứa của các lỗ có đường kính lỗ là từ 2nm đến nhỏ hơn 60nm thu được bởi phương pháp hấp phụ khí nitơ được xác định là V . Khi kích thước lỗ trung tâm nằm trong khoảng nêu trên, kim loại có nguồn gốc từ thành phần kim loại dễ dàng đi vào trong chất xúc tác khử kim loại, và sự khử hoạt tính của chất xúc tác khử lưu huỳnh được ngăn chặn dễ dàng. Thể tích lỗ của mỗi chất xúc tác khử kim loại có thể nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,5cm³/g. Mỗi chất xúc tác khử kim loại có thể có diện tích bề mặt riêng BET vào khoảng từ 100 đến 250m²/g.

Nguyên tố nhóm VI được mô tả ở trên thuộc Bảng tuần hoàn ngắn (Bảng tuần hoàn cũ), và tương ứng với nguyên tố nhóm 6 trong Bảng tuần hoàn dài (Bảng tuần hoàn mới) dựa trên dạng thức IUPAC (danh pháp hóa học theo hiệp hội quốc tế về hóa học thuần túy và hóa học ứng dụng). Tức là, nguyên tố nhóm VI có ít nhất một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm crom, molybden, vonfram, và seaborgi. Nguyên tố nhóm VIII được đề cập ở trên thuộc Bảng tuần hoàn ngắn, và tương ứng với nguyên tố nhóm 8, nguyên tố nhóm 9, và nguyên tố nhóm 10 trong Bảng tuần hoàn dài dựa theo dạng thức IUPAC. Tức là, nguyên tố nhóm VIII là ít nhất một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm sắt, ruteni, osimi, hasi, coban, rhodi, iridi, meitneri, niken, paladi, platin, và damstadt. Nguyên tố nhóm VI có trong chất xúc tác hoạt tính yếu và nguyên tố nhóm VI có trong chất xúc tác hoạt tính mạnh có thể bằng nhau hoặc khác nhau. Nguyên tố nhóm VIII chứa trong chất xúc tác hoạt tính yếu và nguyên tố nhóm VIII chứa trong chất xúc tác hoạt tính mạnh có thể bằng nhau hoặc khác nhau.

Theo khía cạnh trên, hàm lượng của nguyên tố nhóm VI tính theo khối lượng chất xúc tác trong chất xúc tác hoạt tính yếu tốt hơn là thấp hơn hàm lượng của nguyên tố nhóm VI tính theo khối lượng chất xúc tác trong chất xúc tác hoạt tính mạnh. Trong trường hợp này, hoạt tính hydro hóa của chất xúc tác hoạt tính yếu dễ trở nên thấp hơn hoạt tính hydro hóa của chất xúc tác hoạt tính mạnh.

Nguyên tố nhóm VI chứa trong chất xúc tác hoạt tính yếu hoặc chất xúc tác hoạt tính mạnh tốt hơn là có ít nhất một trong số molybden hoặc vonfram, và tốt hơn nữa là molybden. Vì chất xúc tác hoạt tính yếu hoặc chất xúc tác hoạt tính mạnh chứa một nguyên tố nhóm VI, nên sự khử hoạt tính của chất xúc tác khử kim loại và chất xúc tác khử lưu huỳnh được ngăn chặn đáng kể. Nguyên tố nhóm VIII chứa trong chất xúc tác hoạt tính yếu hoặc chất xúc tác hoạt tính mạnh tốt hơn là có ít nhất một trong số niken hoặc coban, và tốt hơn là niken. Do chất xúc tác hoạt tính mạnh bao gồm các nguyên tố nhóm VIII, nên sự khử hoạt tính của chất xúc tác khử kim loại và chất xúc tác khử lưu huỳnh được ngăn đáng kể.

Theo khía cạnh trên, hàm lượng của oxit nguyên tố nhóm VI tính theo khối lượng chất xúc tác trong chất xúc tác hoạt tính yếu tốt hơn là từ 1% khối lượng đến nhỏ hơn 8% khối lượng, và tốt hơn là từ 1% khối lượng đến 6% khối lượng. Hàm lượng của oxit nguyên tố nhóm VIII tính theo khối lượng chất xúc tác trong chất xúc tác hoạt tính yếu tốt hơn là từ 0% khối lượng đến nhỏ hơn 1% khối lượng. Vì giới hạn dưới của hàm lượng của oxit của nguyên tố nhóm VI hoặc oxit của nguyên tố nhóm VIII trong chất xúc tác hoạt tính yếu là giá trị nêu trên, nên chất xúc tác hoạt tính yếu có thể có đủ hoạt tính hydro hóa. Ngoài ra, do giới hạn trên của hàm lượng của oxit của nguyên tố nhóm VI hoặc oxit của nguyên tố nhóm VIII trong chất xúc tác hoạt tính yếu là giá trị được nêu ở trên, nên sự hydro hóa nhanh chóng của thành phần kim loại có thể phân giải được ngăn chặn, và hoạt tính khử kim loại của chất xúc tác khử kim loại được duy trì dễ dàng. Oxit của nguyên tố nhóm VI là, ví dụ, MoO_3 hoặc WO_3 . Oxit của nguyên tố nhóm VIII là, ví dụ, NiO hoặc CoO .

Hàm lượng của oxit của nguyên tố nhóm VI tính theo khối lượng chất xúc tác trong chất xúc tác hoạt tính mạnh có thể từ 8% khối lượng đến 30% khối

lượng. Hàm lượng của oxit của nguyên tố nhóm VIII tính theo khối lượng chất xúc tác trong chất xúc tác hoạt tính mạnh có thể từ 1% khối lượng đến 10% khối lượng. Khi hàm lượng của oxit của nguyên tố nhóm VI hoặc oxit của nguyên tố nhóm VIII trong chất xúc tác hoạt tính mạnh là trong khoảng nêu trên, hiệu quả của sáng chế có thể đạt được dễ dàng.

Chất xúc tác khử lưu huỳnh không bị giới hạn cụ thể. Chất xúc tác khử lưu huỳnh có chất mang xốp và kim loại hoạt tính được hỗ trợ ở chất mang này có thể được sử dụng. Ví dụ về chất mang được sử dụng có thể bao gồm nhôm oxit, silic đioxit, hoặc silic đioxit-nhôm oxit. Ví dụ về kim loại hoạt tính được sử dụng có thể bao gồm ít nhất một trong nguyên tố nhóm 5, nguyên tố nhóm 6, nguyên tố nhóm 8, nguyên tố nhóm 9 và nguyên tố nhóm 10. Cụ thể là, ví dụ về kim loại hoạt tính tốt hơn là có thể bao gồm sự kết hợp của ít nhất một trong số niken hoặc coban và ít nhất một trong số molybden hoặc vonfram. Ví dụ về sự kết hợp cụ thể có thể bao gồm Ni-Mo, Co-Mo, hoặc Ni-Co-Mo. Chất xúc tác khử lưu huỳnh có thể có kích thước lỗ trung tâm từ khoảng 8 đến 12nm. Chất xúc tác khử lưu huỳnh có thể có thể tích lỗ từ 0,4 đến 1,0cm³/g. Chất xúc tác khử lưu huỳnh có thể có diện tích bề mặt xác định BET từ khoảng 180 đến 250m²/g.

Hình dạng của chất xúc tác khử kim loại và chất xúc tác khử lưu huỳnh không bị giới hạn cụ thể. Hình dáng của mỗi chất xúc tác có thể là, ví dụ, dạng hình lăng trụ, dạng cột, dạng hình tam giác, dạng hình tứ giác, hoặc dạng hình cầu. Kích cỡ của mỗi chất xúc tác cũng không bị giới hạn cụ thể, nhưng chất xúc tác khử kim loại có thể có kích cỡ hạt nằm trong khoảng từ 1 đến 8mm và chất xúc tác khử lưu huỳnh có thể có kích thước hạt nằm trong khoảng từ 0,8 đến 3,0mm.

Trong bước khử kim loại, sự xử lý hydro hóa (khử kim loại) của dầu khử asphan tốt hơn là được thực hiện ở các điều kiện sau.

Nhiệt độ phản ứng (nhiệt độ của chất xúc tác khử kim loại): Từ 350 đến 450°C, tốt hơn nữa là, từ 350 đến 410°C.

Áp suất riêng phần của khí hydro trong khu vực phản ứng: Từ 5 đến 25MPa, tốt hơn là, từ 10 đến 20MPa.

Tốc độ tỷ đối hàng giờ của chất lỏng (LHSV): Từ 0,1 đến 3,0 giờ⁻¹, tốt

hơn là, từ 0,1 đến 2,0 giờ⁻¹.

Tỉ lệ hydro/dầu: Từ 400 đến 1500 Nm³/m³, tốt hơn nữa là, từ 500 đến 1200 Nm³/m³.

Trong bước khử lưu huỳnh, sự khử lưu huỳnh hydro hóa của dầu khử asphan tốt hơn là được thực hiện ở các điều kiện sau.

Nhiệt độ phản ứng (nhiệt độ của chất xúc tác khử lưu huỳnh): Từ 350 đến 450°C, tốt hơn nữa là, từ 350 đến 430°C.

Áp suất riêng phần của khí hydro trong phản ứng: Từ 5 đến 25MPa, tốt hơn là, từ 10 đến 20MPa.

Tốc độ tỷ đối hàng giờ của chất lỏng (LHSV): từ 0,1 đến 3,0 giờ⁻¹, tốt hơn nữa là, từ 0,1 đến 2,0 giờ⁻¹.

Tỉ lệ hydro/dầu: Từ 400 đến 1500Nm³/m³, tốt hơn nữa là, từ 500 đến 1200Nm³/m³.

Bằng cách tiến hành bước khử kim loại và bước khử lưu huỳnh ở các điều kiện trên, có thể dễ dàng ngăn chặn sự khử hoạt tính của chất xúc tác khử kim loại và chất xúc tác khử lưu huỳnh và giảm nồng độ của hàm lượng lưu huỳnh chứa trong dầu khử asphan mà được trải qua bước khử lưu huỳnh, xuống nhỏ hơn 0,6 % khối lượng.

Khi nhiệt độ phản ứng bằng hoặc cao hơn giá trị giới hạn dưới nêu trên trong bước khử kim loại hoặc bước khử lưu huỳnh, hàm lượng lưu huỳnh chứa trong dầu khử asphan mà đã trải qua bước khử lưu huỳnh dễ bị giảm xuống. Khi nhiệt độ phản ứng bằng hoặc thấp hơn giá trị giới hạn trên nêu trên, phản ứng crackinh dễ dàng được ngăn, và áp suất chênh lệch khó được tạo ra trong lò phản ứng (cột phản ứng) mà ở đó bước khử kim loại hoặc bước khử lưu huỳnh được thực hiện.

Khi áp suất riêng phần của khí hydro bằng hoặc cao hơn giá trị giới hạn dưới nêu trên trong bước khử kim loại hoặc bước khử lưu huỳnh, việc khử kim loại và phản ứng khử lưu huỳnh tiến hành một cách dễ dàng, và sự khử hoạt tính của chất xúc tác khử kim loại và chất xúc tác khử lưu huỳnh được ngăn chặn để

dàng. Khi áp suất riêng phần của khí hydro bằng hoặc cao hơn giá trị giới hạn trên nêu trên, do cột phản ứng đòi hỏi khả năng chịu áp suất cao hoặc lượng khí hydro được tiêu thụ tăng lên, nên bước khử kim loại hoặc bước khử lưu huỳnh có hiệu quả kinh tế thấp.

Khi tốc độ tỷ đối hàng giờ của chất lỏng của dầu khử asphan thấp hơn giá trị giới hạn dưới nêu trên trong bước khử kim loại hoặc bước khử lưu huỳnh, lượng dầu khử asphan được xử lý là nhỏ, và bước khử kim loại hoặc bước khử lưu huỳnh đạt hiệu quả kinh tế thấp. Khi tốc độ tỷ đối hàng giờ của chất lỏng là bằng hoặc nhỏ hơn giá trị giới hạn trên nêu trên, việc khử hoạt tính của chất xúc tác khử kim loại và chất xúc tác khử lưu huỳnh khó xảy ra, và nhiệt độ phản ứng dễ dàng được duy trì ở mức thấp.

Khi tỉ lệ hydro/dầu là bằng hoặc cao hơn giá trị giới hạn dưới nêu trên, sự khử hoạt tính của chất xúc tác khử kim loại và chất xúc tác khử lưu huỳnh dễ dàng được ngăn chặn. Khi tỉ lệ hydro/dầu là bằng hoặc cao hơn giá trị giới hạn trên, xu hướng ngăn chặn sự khử hoạt tính diễn ra từ từ do sự tăng lên của tỉ lệ hydro/dầu.

Các điều kiện phản ứng nêu trên trong bước khử kim loại và các điều kiện phản ứng nêu trên trong bước khử lưu huỳnh có thể khác nhau. Sau khi bước khử kim loại được thực hiện trong một cột phản ứng đơn, bước khử lưu huỳnh có thể được thực hiện trong một cột phản ứng riêng biệt. Chất xúc tác khử kim loại và chất xúc tác khử lưu huỳnh được đặt trong cùng một cột phản ứng, và bước khử kim loại và bước khử lưu huỳnh có thể thực hiện liên tiếp với cùng điều kiện phản ứng. Trong trường hợp này, phần chất xúc tác khử kim loại (lớp chất xúc tác khử kim loại) mà chứa chất xúc tác khử kim loại và phần chất xúc tác khử lưu huỳnh (lớp chất xúc tác khử lưu huỳnh) mà chứa chất xúc tác khử lưu huỳnh được thêm vào, dầu khử asphan có thể được tiếp xúc với phần chất xúc tác khử lưu huỳnh sau khi được cho tiếp xúc với phần chất xúc tác khử kim loại.

Lượng vanadi được chứa trong toàn bộ hợp chất chứa vanadi trong dầu khử asphan, tỉ lệ của vanadi có trọng lượng phân tử (trọng lượng phân tử của polystyren) là 3000 hoặc nhỏ hơn được chứa trong hợp chất chứa vanadi tốt hơn là bằng 80% khối lượng hoặc lớn hơn so với lượng vanadi được chứa trong toàn

bộ hợp chất chứa vanadi. Trong trường hợp này, sự khử hoạt tính của chất xúc tác khử kim loại và chất xúc tác khử lưu huỳnh được ngăn chặn đáng kể.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Nội dung của sáng chế sẽ được mô tả chi tiết dưới đây với việc tham khảo các ví dụ và ví dụ so sánh, tuy nhiên, sáng chế không chỉ giới hạn ở các ví dụ này.

Ví dụ 1

Bước khử kim loại và bước khử lưu huỳnh được thực hiện trong quy trình dưới đây chỉ sử dụng dầu khử asphan.

Đặc tính của dầu khử asphan được sử dụng như sau.

Hàm lượng lưu huỳnh: 4,7% khối lượng.

Hàm lượng vanadi: 42ppm khối lượng.

Hàm lượng niken: 21ppm khối lượng.

Hàm lượng asphalten: 0,2% khối lượng.

Mật độ ở 15°C: 1,01g/cm³.

Độ nhớt động học ở 100°C: 456mm²/giây.

Hàm lượng cặn lắng cacbon: 14,4% khối lượng.

Hàm lượng khí nitơ: 0,24% khối lượng.

Phương pháp phân tích các đặc tính của dầu khử asphan như sau.

Hàm lượng lưu huỳnh: JIS K2541 "Dầu thô và các sản phẩm dầu mỏ – xác định hàm lượng lưu huỳnh".

Hàm lượng vanadi: JIS K0116 "Các quy định chung về phép đo phổ phát xạ nguyên tử".

Hàm lượng asphalten: IP-143 (ASTM D6560) "Xác định asphalten trong dầu thô và các sản phẩm dầu mỏ".

Mật độ ở 15°C: JIS K2249 "Dầu thô và các sản phẩm dầu mỏ – Xác định mật độ và phương pháp biến đổi mật độ, khối lượng và thể tích".

Độ nhớt động học ở 100°C: JIS K2283 "Dầu thô và các sản phẩm dầu mỏ – Xác định độ nhớt động học và tính toán chỉ số động học từ độ nhớt động học".

Hàm lượng cặn cacbon: JIS K2270 "Dầu thô và các sản phẩm dầu mỏ – Xác định cặn lắng cacbon".

Hàm lượng nitơ: JIS K2609 "Dầu thô và các sản phẩm dầu mỏ – Xác định hàm lượng nitơ".

Sự phân phối trọng lượng phân tử của hợp chất chứa vanadi có trong dầu khử asphan được đo bởi phổ phát xạ nguyên tử ICP và GPC nêu trên. Lượng vanadi có trọng lượng phân tử bằng hoặc nhỏ hơn 3000 được chứa trong hợp chất chứa vanadi là 94% khối lượng so với lượng vanadi chứa trong toàn bộ hợp chất chứa vanadi trong dầu khử asphan. Phổ phát xạ nguyên tử ICP và GPC được thực hiện ở các điều kiện dưới đây.

Điều kiện của GPC

Pha động: Dung môi hỗn hợp của tetrahydrofuran (THF) và o-xylen.

Tỉ lệ thể tích của THF so với o-xylen trong pha động: 30% : 70%.

Vận tốc dòng của tầng di chuyển: 0,8mL/phút.

Thời gian đo: 20 phút.

Loại cột: ShodexTM KF-G và KF-803.

Nhiệt độ lò trong cột: 40°C.

Bộ suy giảm RI: $\times 4$.

Tính phân cực RI: +.

* Tên thiết bị: HP1100 được sản xuất bởi Agilent Technologies.

Điều kiện của phổ phát xạ nguyên tử ICP

Độ cao quan sát: 20,0mm.

Điện áp ra RF: 1,5kW.

Điện áp của bộ nhân quang: Cao.

Bước sóng đo: 309,311nm.

Quang phổ kế: R.

Bộ suy giảm A/D: 1/4.

* Tên thiết bị: SPS3100 được sản xuất bởi SII Nano Technology Inc.

Dưới đây, chất xúc tác khử kim loại và chất xúc tác khử lưu huỳnh được nạp vào trong cột phản ứng.

Lớp chất xúc tác thứ nhất, lớp chất xúc tác thứ hai, và lớp chất xúc tác thứ ba được tách lớp trong cột phản ứng theo thứ tự trên. Lớp chất xúc tác thứ nhất là lớp được hình thành bởi chất xúc tác hoạt tính yếu mà là chất xúc tác khử kim loại. Lớp chất xúc tác thứ hai là lớp được hình thành bởi chất xúc tác hoạt tính mạnh mà là chất xúc tác khử kim loại. Lớp chất xúc tác thứ ba là lớp được hình thành bởi chỉ chất xúc tác khử lưu huỳnh. Tỷ lệ thể tích của lớp chất xúc tác thứ nhất (chất xúc tác hoạt tính yếu) là 50% thể tích so với tổng thể tích của lớp chất xúc tác thứ nhất và lớp chất xúc tác thứ hai (tổng thể tích của chất xúc tác khử kim loại). Tỷ lệ thể tích của lớp chất xúc tác thứ hai (chất xúc tác hoạt tính mạnh) là 50% thể tích so với tổng thể tích của lớp chất xúc tác thứ nhất và lớp chất xúc tác thứ hai (tổng thể tích của chất xúc tác khử kim loại). Thể tích của lớp chất xúc tác thứ ba là bằng với tổng thể tích của lớp chất xúc tác thứ nhất và lớp chất xúc tác thứ hai.

Chất xúc tác hoạt tính yếu có γ -nhôm oxit xốp và MoO_3 và NiO được đặt trên γ -nhôm oxit. Lượng (hàm lượng) của MoO_3 nằm trên chất xúc tác hoạt tính yếu là 5,0% khối lượng so với tổng khối lượng của chất xúc tác hoạt tính yếu. Lượng (hàm lượng) của NiO nằm trên chất xúc tác hoạt tính yếu là 0,5% khối lượng so với tổng khối lượng của chất xúc tác hoạt tính yếu. Kích thước lỗ trung tâm của chất xúc tác hoạt tính yếu (γ -nhôm oxit) là 18nm. Diện tích bề mặt riêng BET của chất xúc tác hoạt tính yếu là $180\text{m}^2/\text{g}$.

Chất xúc tác hoạt tính mạnh có γ -nhôm oxit xốp và MoO_3 và NiO được đặt trên γ -nhôm oxit. Lượng (hàm lượng) của MoO_3 nằm trên chất xúc tác hoạt tính mạnh là 9,0% khối lượng so với tổng khối lượng của chất xúc tác hoạt tính

mạnh. Lượng (hàm lượng) của NiO nằm trên chất xúc tác hoạt tính mạnh là 2,0% khối lượng so với tổng khối lượng của chất xúc tác hoạt tính mạnh. Kích thước lỗ trung tâm của chất xúc tác hoạt tính mạnh (γ -nhôm oxit) là 19nm. Diện tích bề mặt riêng BET của chất xúc tác hoạt tính mạnh là $180\text{m}^2/\text{g}$.

Chất xúc tác khử lưu huỳnh có γ -nhôm oxit xốp và MoO_3 và NiO được đặt trên γ -nhôm oxit. Lượng (hàm lượng) của MoO_3 nằm trên chất xúc tác khử lưu huỳnh là 12,0% khối lượng so với tổng khối lượng của chất xúc tác khử lưu huỳnh. Lượng (hàm lượng) của NiO nằm trên chất xúc tác khử lưu huỳnh là 3,0% khối lượng so với tổng khối lượng của chất xúc tác khử lưu huỳnh. Kích thước lỗ trung tâm của chất xúc tác khử lưu huỳnh (γ -nhôm oxit) là 10nm. Diện tích bề mặt riêng BET của chất xúc tác khử lưu huỳnh là $230\text{m}^2/\text{g}$.

Ở bước khử kim loại và bước khử lưu huỳnh, trong cột phản ứng mà ở đó có mặt khí hydro, dầu khử asphan được đưa vào lớp chất xúc tác thứ nhất, dầu khử asphan đi qua lớp chất xúc tác thứ nhất để tiến đến lớp chất xúc tác thứ hai, và dầu khử asphan đi qua lớp chất xúc tác thứ hai để đi vào lớp chất xúc tác thứ ba. Theo cách này, bước khử kim loại và bước khử lưu huỳnh được tiến hành liên tục. Các điều kiện phản ứng trong bước khử kim loại và bước khử lưu huỳnh là như sau.

Các điều kiện phản ứng

Nhiệt độ phản ứng ban đầu (nhiệt độ của mỗi lớp chất xúc tác)

Lớp chất xúc tác thứ nhất và lớp chất xúc tác thứ hai (chất xúc tác khử kim loại): 360°C .

Lớp chất xúc tác thứ ba (chất xúc tác khử lưu huỳnh): 370°C .

Áp suất riêng phần của khí hydro trong cột phản ứng: $14,4\text{MPa}$.

Tốc độ tỷ đối hàng giờ của chất lỏng: $0,44\text{h}^{-1}$.

Tỷ lệ hydro/dầu: $900\text{Nm}^3/\text{m}^3$.

Trong bước khử kim loại và bước khử lưu huỳnh, hoạt tính của chất xúc tác khử kim loại và chất xúc tác khử lưu huỳnh giảm dần theo thời gian. Do đó, trong bước khử kim loại và bước khử lưu huỳnh, hoạt tính của chất xúc tác khử kim loại và chất xúc tác khử lưu huỳnh được bổ sung bằng cách tăng nhiệt phía

bên trong của cột phản ứng sử dụng bộ gia nhiệt bên trong cột phản ứng để tăng nhiệt độ phản ứng theo thời gian. Hoạt tính của mỗi chất xúc tác được tăng cường, và vì thế hàm lượng lưu huỳnh chứa trong dầu khử asphan (dầu khử asphan dùng trong bước khử kim loại và bước khử lưu huỳnh) đi qua lớp chất xúc tác thứ ba được duy trì dưới 0,6% khối lượng, Tiếp đó, các tác giả sáng chế đo số ngày cho đến khi nhiệt độ phản ứng đạt đến 400°C, là nhiệt độ chịu nhiệt của cột phản ứng sau khi bắt đầu bước khử kim loại và bước khử lưu huỳnh. Số ngày này được coi là tuổi thọ tuyệt đối của chất xúc tác khử lưu huỳnh. Ngoài ra, giá trị đạt được nhờ việc chia tuổi thọ tuyệt đối cho 300 ngày được gọi là tuổi thọ tương đối của chất xúc tác khử lưu huỳnh. Tuổi thọ tuyệt đối và tuổi thọ tương đối của chất xúc tác khử lưu huỳnh trong ví dụ 1 được thể hiện trong bảng 1 dưới đây.

Các ví dụ 2 và 3 và các ví dụ so sánh 1 đến 4

Trong các ví dụ 2 và 3 và các ví dụ so sánh 1 đến 4, tỉ lệ thể tích của lớp chất xúc tác thứ nhất (chất xúc tác hoạt tính yếu) so với tổng thể tích của lớp chất xúc tác thứ nhất và lớp chất xúc tác thứ hai (tổng thể tích của chất xúc tác khử kim loại) được điều chỉnh đến giá trị như được thể hiện trong bảng 1 dưới đây. Hơn nữa, trong các ví dụ 2 và 3 và các ví dụ so sánh 1 đến 4, tỉ lệ thể tích của lớp chất xúc tác thứ hai (chất xúc tác hoạt tính mạnh) so với tổng thể tích của lớp chất xúc tác thứ nhất và lớp chất xúc tác thứ hai (tổng thể tích của chất xúc tác khử kim loại) được điều chỉnh đến giá trị như thể hiện ở bảng 1 dưới đây. Ngoại trừ tỉ lệ thể tích của mỗi lớp chất xúc tác, bước khử kim loại và bước khử lưu huỳnh được thực hiện trong các ví dụ 2 và 3 và các ví dụ so sánh 1 đến 4 giống như trong ví dụ 1. Trong ví dụ so sánh 1, về chất xúc tác khử kim loại, chỉ lớp thứ hai (chất xúc tác hoạt tính mạnh) được sử dụng mà không có lớp chất xúc tác thứ nhất (chất xúc tác hoạt tính yếu). Trong khi đó, trong ví dụ 3, về chất xúc tác khử kim loại, chỉ lớp chất xúc tác thứ nhất (chất xúc tác hoạt tính yếu) được sử dụng mà không có lớp chất xúc tác thứ hai (chất xúc tác hoạt tính mạnh).

Tuổi thọ tuyệt đối và tuổi thọ tương đối của chất xúc tác khử lưu huỳnh được thể hiện trong bảng 1 dưới đây, tuổi thọ tuyệt đối và tuổi thọ tương đối được đo trong các ví dụ 2 và 3 và các ví dụ so sánh 1 đến 4 giống như trong ví dụ 1.

Bảng 1

Bảng 1	Tỉ lệ thể tích		Tuổi thọ của chất xúc tác khử lưu huỳnh	
	Lớp chất xúc tác thứ nhất (Chất xúc tác hoạt tính yếu)	Lớp chất xúc tác thứ hai (Chất xúc tác hoạt tính mạnh)	Tuổi thọ tuyệt đối	Tuổi thọ tương đối
	% thể tích	% thể tích	Ngày	-
Ví dụ so sánh 1	0	100	240	0,80
Ví dụ so sánh 2	20	80	270	0,90
Ví dụ so sánh 3	30	70	284	0,95
Ví dụ so sánh 4	40	60	298	0,99
Ví dụ 1	50	50	314	1,05
Ví dụ 2	60	40	328	1,09
Ví dụ 3	100	0	386	1,29

Như được thể hiện trong bảng 1, khẳng định rằng tuổi thọ của chất xúc tác khử lưu huỳnh trong các ví dụ 1 đến 3 trong đó tỉ lệ thể tích của chất xúc tác hoạt tính yếu là 50% thể tích hoặc lớn hơn so với chất xúc tác khử kim loại là dài hơn so với tuổi thọ của chất xúc tác khử lưu huỳnh trong các ví dụ so sánh 1 đến 4. Tức là, khẳng định rằng trong các ví dụ 1 đến 3, sự khử hoạt tính của chất xúc tác khử lưu huỳnh được ngăn chặn. Thực tế là, sự khử hoạt tính của chất xúc tác khử lưu huỳnh được gây ra bởi sự khử hoạt tính của chất xúc tác khử kim loại, đã khẳng định rằng sự khử hoạt tính của chất xúc tác khử kim loại được ngăn chặn trong các ví dụ 1 đến 3 tốt hơn so với các ví dụ so sánh 1 đến 4.

Khả năng ứng dụng trong công nghiệp

Phương pháp sản xuất dầu hydrocacbon theo sáng chế phù hợp để sản xuất xăng, dầu nền bôi trơn, các sản phẩm hóa học khác và dạng tương tự bằng cách sử dụng dầu khử asphan làm nguyên liệu thô.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất dầu hydrocacbon, phương pháp này bao gồm:

bước khử kim loại trong đó chỉ dầu đã khử asphan được cho tiếp xúc với chất xúc tác khử kim loại với sự có mặt của khí hydro; và

bước khử lưu huỳnh trong đó dầu khử asphan đã trải qua bước khử kim loại được cho tiếp xúc với chất xúc tác khử lưu huỳnh với sự có mặt của khí hydro, trong đó:

chất xúc tác khử kim loại bao gồm ít nhất là chất xúc tác hoạt tính yếu và chất xúc tác hoạt tính mạnh,

tỉ lệ thể tích của chất xúc tác hoạt tính yếu là bằng hoặc lớn hơn 50% thể tích so với toàn bộ chất xúc tác khử kim loại,

chất xúc tác hoạt tính yếu có chất mang xốp và nguyên tố nhóm VI được mang trên chất mang này,

chất xúc tác hoạt tính mạnh có chất mang xốp và nguyên tố nhóm VI và nguyên tố nhóm VIII được mang trên chất mang này,

hàm lượng của nguyên tố nhóm VIII tính theo khối lượng chất xúc tác trong chất xúc tác hoạt tính yếu là thấp hơn hàm lượng của nguyên tố nhóm VIII tính theo khối lượng chất xúc tác trong chất xúc tác hoạt tính mạnh,

hàm lượng của oxit của nguyên tố nhóm VI tính theo khối lượng chất xúc tác trong chất xúc tác hoạt tính yếu là từ 1% khối lượng đến nhỏ hơn 8% khối lượng, và

hàm lượng của oxit của nguyên tố nhóm VIII tính theo khối lượng chất xúc tác trong chất xúc tác hoạt tính yếu là từ 0% khối lượng đến nhỏ hơn 1% khối lượng.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó hàm lượng của nguyên tố nhóm VI tính theo khối lượng chất xúc tác trong chất xúc tác hoạt tính yếu là thấp hơn hàm lượng của nguyên tố nhóm VI tính theo khối lượng chất xúc tác trong chất xúc tác hoạt tính mạnh.

3. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó:

nguyên tố nhóm VI ít nhất là một nguyên tố trong số molybden hoặc vonfram, và

nguyên tố nhóm VIII ít nhất là một nguyên tố trong số niken hoặc coban.

4. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó, trong bước khử kim loại,

nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 350 đến 450°C,

áp suất riêng phần của khí hydro nằm trong khoảng từ 5 đến 25MPa,

tốc độ tỷ đối hàng giờ của chất lỏng là từ 0,1 đến 3,0 giờ⁻¹, và

tỉ lệ hydro/dầu là từ 400 đến 1500Nm³/m³.

5. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó, trong bước khử lưu huỳnh,

nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 350 đến 450°C,

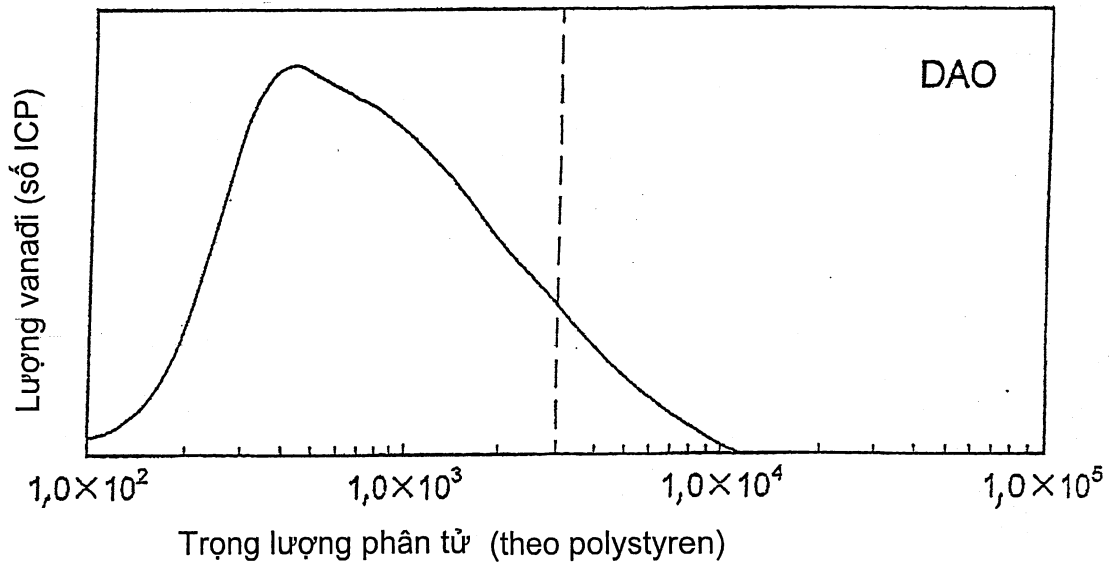
áp suất riêng phần của khí hydro nằm trong khoảng từ 5 đến 25MPa,

tốc độ tỷ đối hàng giờ của chất lỏng là từ 0,1 đến 3,0 giờ⁻¹, và

tỉ lệ hydro/dầu là từ 400 đến 1500Nm³/m³.

Fig.1

(a)



(b)

