



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

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)

CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0022797

(51)⁷ C10G 65/04, 45/08

(13) B

- (21) 1-2016-00954 (22) 11.07.2014
(86) PCT/JP2014/068623 11.07.2014 (87) WO2015/029618A1 05.03.2015
(30) 2013-180567 30.08.2013 JP
(45) 27.01.2020 382 (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)

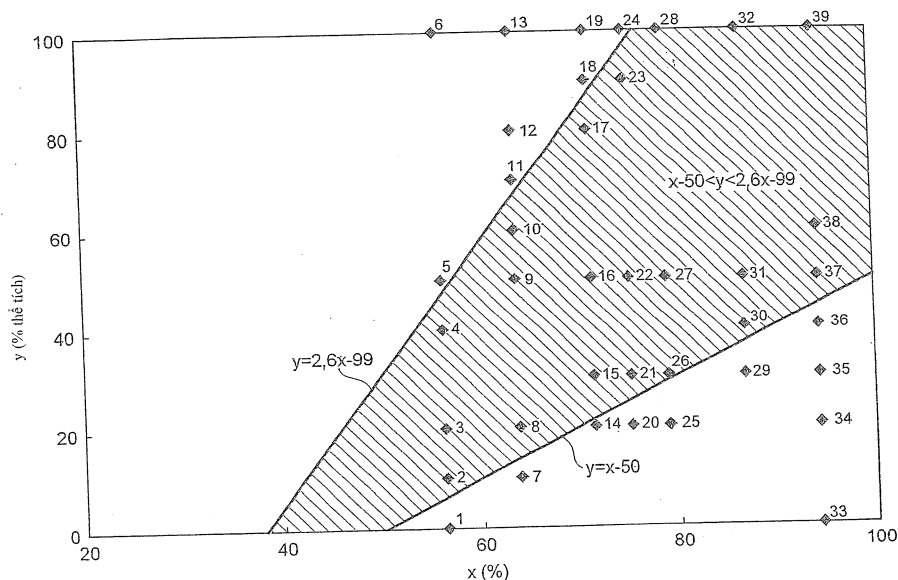
(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT DẦU HYDROCACBON

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất dầu hydrocacbon, trong đó dầu hỗn hợp chứa cặn khí quyển và dầu được khử atphan được cho tiếp xúc với chất xúc tác khử kim loại với sự có mặt của khí hydro, và dầu hỗn hợp được trải qua quy trình khử kim loại được cho tiếp xúc với chất xúc tác khử lưu huỳnh với sự có mặt của khí hydro. Chất xúc tác khử kim loại tùy ý bao gồm chất xúc tác hoạt tính thấp. Phần thành phần kim loại chứa trong dầu hỗn hợp là thành phần kim loại có thể phân ly được. Lượng vanadi trong thành phần kim loại có thể phân ly được là x% so với lượng vanadi trong toàn bộ hợp chất chứa vanadi, thể tích của chất xúc tác hoạt tính thấp là y% thể tích so với tổng chất xúc tác khử kim loại, bất đẳng thức sau đây được thành lập:

$$0 < x < 100,$$

$$0 < y \leq 100,$$

$$\text{và } x - 50 < y < 2,6x - 99.$$



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 đáy (cặn khí quyển, AR) có thể thu được nhờ quá trình chưng cất khí quyển dầu thô. Mỗi trong số cặn khí quyển và dầu khí chân không (VGO) thu được nhờ quá trình chưng cất chân không cặn khí quyển được cho trải qua quá trình xử lý khử lưu huỳnh hoặc xử lý crackinh xúc tác, và nhờ đó các sản phẩm như xăng, dầu gốc bôi trơn, hoặc các hóa chất khác có thể được tạo ra. Trong khi đó, dầu cặn chân không được tạo ra bởi quá trình chưng cất chân không cặn khí quyển là sản phẩm có lợi nhuận thấp so với các sản phẩm nêu trên. Theo đó, tốt hơn là sản xuất các sản phẩm lợi nhuận cao hơn từ dầu cặn chân không.

Trong các tài liệu sáng chế 1 dưới đây, kỹ thuật được bộc lộ trong đó dầu được khử atphan bởi dung môi (DAO: dầu được khử atphan) thu được bằng cách khử atphan dầu cặn chân không được trộn với cặn khí quyển và/hoặc dầu khí chân không, nhờ đó tạo ra dầu hỗn hợp, và dầu hỗn hợp được cho trải qua quá trình tinh chế hydro để sản xuất ra nhiên liệu như xăng.

Danh mục tài liệu trích dẫn

Tài liệu sáng chế

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

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề kỹ thuật cần giải quyết

Nhìn chung, việc tinh chế hydro của dầu thô bao gồm quy trình khử kim loại và quy trình khử lưu huỳnh như sau. Trong quy trình khử kim loại, dầu hỗn hợp được cho tiếp xúc với chất xúc tác khử kim loại và do đó được trải qua quá trình hydro hóa, sao cho thành phần kim loại (chất độc xúc tác) mà gây ra sự mất tác dụng của chất xúc tác khử lưu huỳnh được loại khỏi dầu thô. Trong quy trình khử lưu huỳnh, dầu thô được trải qua quy trình khử kim loại được cho tiếp

xúc với chất xúc tác khử lưu huỳnh và sau đó được trải qua quá trình hydro hóa, sao cho hàm lượng lưu huỳnh được loại khỏi dầu thô.

Như kết quả của các nghiên cứu của các tác giả sáng chế, đã được tìm thấy trong quá trình tinh chế dầu hỗn hợp chứa cặn khí quyển và dầu được khử atphan rằng hoạt tính (hoạt tính khử kim loại) của chất xúc tác khử kim loại được sử dụng để loại bỏ thành phần kim loại sớm đạt đến giới hạn dưới trái với mong đợi và hoạt tính khử lưu huỳnh của chất xúc tác khử lưu huỳnh cũng bị giảm xuống nhanh chóng do sự khử hoạt tính sau đó của chất xúc tác khử kim loại.

Sáng chế được tạo ra khi xem xét đến các vấn đề còn tồn tại trong kỹ thuật đã biết, 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

Một khía cạnh của phương pháp sản xuất dầu hydrocacbon theo sáng chế bao gồm: quy trình khử kim loại trong đó dầu hỗn hợp chứa cặn khí quyển và dầu được khử atphan được cho tiếp xúc với chất xúc tác khử kim loại với sự có mặt của khí hydro; và quy trình khử lưu huỳnh trong đó dầu hỗn hợp được trải qua quy trình 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 chất xúc tác hoạt tính thấp, chất xúc tác hoạt tính thấp này có chất mang xốp và nguyên tố nhóm VI có nền là chất mang này, hàm lượng của nguyên tố nhóm VIII là 0% khối lượng hoặc lớn hơn trên cơ sở khối lượng chất xúc tác trong chất xúc tác hoạt tính thấp, tỷ lệ thể tích của chất xúc tác hoạt tính cao là 0% thể tích hoặc lớn hơn so với tổng chất xúc tác khử kim loại, chất xúc tác hoạt tính cao có chất mang xốp và nguyên tố nhóm VI và nguyên tố nhóm VIII có nền là chất mang này, hàm lượng của nguyên tố nhóm VIII trên cơ sở khối lượng chất xúc tác trong chất xúc tác hoạt tính thấp là thấp hơn hàm lượng của nguyên tố nhóm VIII trên cơ sở khối lượng chất xúc tác trong chất xúc tác hoạt tính cao, dầu hỗn hợp chứa hợp chất chứa vanadi, một phần của hợp chất chứa vanadi là thành phần kim loại có thể phân ly được có trọng lượng phân tử là

3000 hoặc nhỏ hơn, mà được đo bởi phép sắc ký thẩm gel, và khi lượng vanadi chứa trong thành phần kim loại có thể phân ly được là $x\%$ so với lượng vanadi được chứa trong toàn bộ hợp chất chứa vanadi và tỷ lệ thể tích của chất xúc tác hoạt tính thấp là $y\%$ thể tích so với tổng chất xúc tác khử kim loại, bất đẳng thức sau đây được thành lập:

$$0 < x < 100,$$

$$0 < y \leq 100, \text{ và}$$

$$x - 50 < y < 2,6x - 99.$$

Tốt hơn là, hàm lượng của nguyên tố nhóm VI trên cơ sở khối lượng chất xúc tác trong chất xúc tác hoạt tính thấp là thấp hơn hàm lượng của nguyên tố nhóm VI trên cơ sở khối lượng chất xúc tác trong chất xúc tác hoạt tính cao.

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

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

Tốt hơn là, trong quy trình khử kim loại, nhiệt độ phản ứng là từ 350 đến 450°C, áp suất riêng phần của khí hydro là từ 5 đến 25MPa, vận tốc thể tích chất lỏng theo giờ (LHSV) là từ 0,1 đến 3,0 h⁻¹, và tỷ lệ hydro/dầu (tỷ lệ thể tích của khí hydro so với thể tích dầu hỗn hợp) là từ 400 đến 1500nm³/m³.

Tốt hơn là, trong quy trình khử lưu huỳnh, nhiệt độ phản ứng là từ 350 đến 450°C, áp suất riêng phần của khí hydro là từ 5 đến 25MPa, vận tốc thể tích chất lỏng theo giờ là từ 0,1 đến 3,0 h⁻¹, và tỷ lệ hydro/dầu là từ 400 đến 1500nm³/m³.

Hiệu quả của sáng chế

Theo sáng chế, có thể cung cấp 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 chứa trong dầu được khử atphan, Fig.1B minh họa sự phân bố trọng lượng phân tử của hợp chất chứa vanadi chứa trong cặn khí quyển, và Fig.1C minh họa sự phân bố trọng lượng phân tử của hợp chất chứa vanadi trong dầu hỗn hợp của cặn khí quyển và dầu được khử atphan.

Fig.2 minh họa mối tương quan giữa tỷ lệ của lượng vanadi chứa trong thành phần kim loại có thể phân ly được so với lượng vanadi chứa trong toàn bộ hợp chất chứa vanadi trong dầu hỗn hợp (tỷ lệ của lượng vanadi chứa trong thành phần kim loại có thể phân ly được) và tỷ lệ thể tích của chất xúc tác hoạt tính thấp so với tổng chất xúc tác khử kim loại.

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, cặn dầu (cặn khí quyển) thu được bằng cách chưng cất khí quyển dầu thô. Loại dầu thô không bị giới hạn cụ thể. Các ví dụ cụ thể của dầu thô có thể bao gồm dầu thô, dầu thô tổng hợp có nguồn gốc từ cát dầu, và dầu được tinh lọc bitum. Cặn khí quyển là dầu nặng trong đó hàm lượng của phân đoạn có điểm sôi 343°C hoặc cao hơn là 80% khối lượng hoặc lớn hơn.

Một phần của cặn khí quyển thu được bằng cách chưng cất khí quyển được trải qua chưng cất chân không, nhờ đó tạo ra dầu khí chân không và dầu cặn chân không. Trong phương án này, cặn khí quyển bao gồm dầu khí chân không và dầu cặn chân không.

Nhờ việc khử lưu huỳnh (chẳng hạn, việc khử lưu huỳnh bằng cách hydro hóa) của dầu khí chân không và crackinh xúc tác lỏng hoặc crackinh bằng hydro sau khi khử lưu huỳnh, dầu hydrocacbon có thể được tạo ra.

Dầu được khử atphan thu được bằng cách khử atphan dầu cặn chân không. Dầu được khử atphan là phân đoạn thu được bằng cách tách chiết dầu nặng (chẳng hạn, dầu cặn chân không), trong đó hàm lượng của phân đoạn có

điểm sôi 550°C hoặc cao hơn là 70% khối lượng hoặc lớn hơn, sử dụng dung môi trong quá trình khử atphan. Đối với dung môi sử dụng trong quá trình khử atphan, hydrocacbon no dạng chuỗi có 3 đến 6 nguyên tử cacbon có thể được sử dụng. Như ví dụ cụ thể, dung môi có thể bao gồm propan, butan thường, isobutan, pentan thường, isopentan, và hexan thường. Các dung môi này có thể được sử dụng ở dạng riêng lẻ hoặc kết hợp một số loại.

Phần dư của cặn khí quyển (cặn khí quyển mà không được trải qua chưng cất chân không) và dầu được khử atphan được trộn với nhau, và nhờ đó dầu hỗn hợp được tạo ra. Dầu hỗn hợp có thể được tạo ra bằng cách trộn dầu khí chân không với dầu được khử atphan.

Do dầu hỗn hợp chứa các thành phần kim loại, nên quy trình khử kim loại và quy trình khử lưu huỳnh theo sau được thực hiện nhờ sử dụng dầu hỗn hợp. Trong quy trình khử kim loại, dầu hỗn hợp được cho tiếp xúc với chất xúc tác khử kim loại cùng với khí hydro. Kết quả là, các thành phần kim loại chứa trong dầu hỗn hợp được loại bỏ. Trong quy trình khử lưu huỳnh, dầu hỗn hợp được trải qua quy trình khử kim loại được cho tiếp xúc với chất xúc tác khử lưu huỳnh cùng với khí hydro. Kết quả là, các hàm lượng lưu huỳnh (và các hàm lượng nito) chứa trong dầu hỗn hợp được loại bỏ. Nhờ việc crackinh xúc tác lỏng hoặc crackinh bằng hydro dầu hỗn hợp được trải qua quy trình khử kim loại và quy trình khử lưu huỳnh, dầu hydrocacbon có thể được tạo ra.

Các thành phần kim loại mà là chất độc xúc tác dùng cho chất xúc tác khử lưu huỳnh được loại bỏ khỏi dầu hỗn hợp trong quy trình khử kim loại, nhờ đó có thể ngăn chặn sự khử hoạt tính của chất xúc tác khử lưu huỳnh trong quy trình khử lưu huỳnh và kéo dài tuổi thọ của chất xúc tác khử lưu huỳnh.

Trong phần dưới đây, quy trình khử kim loại và quy trình khử lưu huỳnh sẽ được mô tả chi tiết.

Hợp chất chứa kim loại là vật liệu chứa vanadi và hydrocacbon. Cấu trúc của hợp chất chứa kim loại không bị giới hạn cụ thể. Chẳng hạn, hydrocacbon và vanadi có thể tạo ra liên kết hóa học (chẳng hạn, liên kết phối trí) hoặc vanadi hạt có thể được phủ bởi các hydrocacbon. Hợp chất chứa kim loại có thể bao gồm niken ngoài vanadi. Hydrocacbon không bị giới hạn cụ thể,

nhưng, chẳng hạn, có thể bao gồm hydrocacbon dạng chuỗi hoặc đồng phân của chúng, hydrocacbon mạch vòng, hợp chất dị vòng, hoặc hydrocacbon thơm. Khi trọng lượng phân tử của hợp chất chứa kim loại trở nên nhỏ hơn, quá trình hydro hóa hoặc crackinh hợp chất chứa kim loại dễ dàng tiến hành do chất xúc tác khử kim loại, và kim loại dễ được loại khỏi hợp chất chứa kim loại. Kim loại được loại khỏi hợp chất chứa kim loại trong quy trình khử kim loại được hợp nhất vào các lỗ được tạo ra trong chất xúc tác khử kim loại.

Như đã nêu trên, khi trọng lượng phân tử của hợp chất chứa kim loại (chẳng hạn, hợp chất chứa vanadi) trở nên nhỏ hơn, kim loại dễ dàng được hợp nhất vào chất xúc tác khử kim loại. Trong phần dưới đây, hợp chất chứa kim loại (chẳng hạn, hợp chất chứa vanadi) có trọng lượng phân tử 3000 hoặc nhỏ hơn được gọi là "thành phần kim loại có thể phân ly được". Trong khi đó, hợp chất chứa kim loại (chẳng hạn, hợp chất chứa vanadi) có trọng lượng phân tử lớn hơn 3000 được gọi là "thành phần kim loại bền". Trọng lượng phân tử của hợp chất chứa kim loại (chẳng hạn, hợp chất chứa vanadi) được đo bởi phép sắc ký thẩm gel (GPC) sẽ được mô tả bên dưới.

Fig.1A minh họa sự phân bố trọng lượng phân tử (sau đây, được gọi là "sự phân bố DAO") của hợp chất chứa vanadi chứa trong dầu được khử atphan. Sự phân bố DAO thu được bởi thí nghiệm dưới đây mà đã được thực hiện bởi các tác giả sáng chế.

Trong thí nghiệm này, dầu hỗn hợp được tách chiết tùy thuộc vào sự khác nhau về trọng lượng phân tử, nhờ sử dụng GPC. Trọng lượng phân tử của các thành phần riêng được tách chiết được xác định dựa trên đồ thị điều chỉnh thu được nhờ sử dụng polystyren làm mẫu tham chiếu. Nghĩa là, trọng lượng phân tử của các thành phần riêng được tách chiết là trọng lượng phân tử (trọng lượng phân tử tương đối) theo polystyren. Lượng vanadi chứa trong mỗi thành phần được tách chiết bởi GPC được định lượng bởi quang phổ phát xạ nguyên tử plasma ghép đôi cảm ứng (plasma ghép đôi cảm ứng-inductively coupled plasma, ICP). Nghĩa là, khối lượng (hoặc số mol) của vanadi chứa trong mỗi thành phần kim loại được tách chiết dựa trên trọng lượng phân tử của hợp chất chứa vanadi được xác định. Trong khi đó, khối lượng (hoặc số mol) của vanadi

chứa trong tất cả các thành phần kim loại trước khi được tách chiết bởi GPC được định lượng nhờ việc phân tích chính dầu hỗn hợp (chẳng hạn, quang phổ phát xạ nguyên tử ICP). Trên Fig.1A, trục hoành thể hiện giá trị trên cơ sở GPC mà là trọng lượng phân tử của hợp chất chứa vanadi. Thang chia độ của trục hoành là thang loga. Trên Fig.1A, trục tung thể hiện giá trị tương ứng với khối lượng (hoặc số mol) của vanadi đo được bởi quang phổ phát xạ nguyên tử ICP và thể hiện lượng vanadi theo mỗi trọng lượng phân tử được thể hiện trên trục hoành.

Fig.1B minh họa sự phân bố trọng lượng phân tử (sau đây, được gọi là "sự phân bố AR") của hợp chất chứa vanadi chứa trong cặn khí quyển. Tương tự với sự phân bố DAO, sự phân bố AR thu được bởi các tác giả sáng chế dựa trên GPC và quang phổ phát xạ nguyên tử ICP đối với cặn khí quyển.

Fig.1C minh họa sự phân bố trọng lượng phân tử (sau đây, được gọi là "sự phân bố AR-DAO") của hợp chất chứa vanadi trong dầu hỗn hợp của cặn khí quyển và dầu được khử atphan. Tỷ lệ thể tích giữa cặn khí quyển và dầu được khử atphan chứa trong dầu hỗn hợp là 1 : 1. Tương tự với sự phân bố DAO và sự phân bố AR, sự phân bố AR-DAO thu được bởi các tác giả sáng chế dựa trên GPC và quang phổ phát xạ nguyên tử ICP đối với dầu hỗn hợp. Vùng của sự phân bố AR-DAO (giá trị nguyên của lượng vanadi chứa trong mỗi thành phần mà được tách chiết) tương ứng với tổng lượng vanadi.

Sự phân bố DAO được minh họa trên Fig.1A có một đỉnh ở trọng lượng phân tử nhỏ. Ngoài ra, sự phân bố DAO thể hiện rằng lượng thành phần kim loại (thành phần vanadi) là nhỏ trong khoảng mà trọng lượng phân tử là lớn. Nghĩa là, sự phân bố DAO thể hiện rằng hầu hết các thành phần kim loại (thành phần vanadi) chứa trong dầu được khử atphan là thành phần kim loại có thể phân ly được. Trong khi đó, sự phân bố AR được minh họa trên Fig.1B thể hiện rằng lượng lớn các thành phần kim loại (thành phần vanadi) tồn tại vượt quá vùng có trọng lượng phân tử lớn so với vùng có trọng lượng phân tử nhỏ, trái với sự phân bố DAO. Nghĩa là, sự phân bố AR thể hiện rằng cặn khí quyển chứa lượng lớn các thành phần kim loại bền cũng như thành phần kim loại có thể phân ly được trái với sự phân bố DAO. Ngoài ra, sự phân bố AR-DAO thể

hiện rằng lượng các thành phần kim loại bền chứa trong dầu hỗn hợp lớn hơn lượng chứa trong dầu được khử atphan, nhưng nhỏ hơn lượng chứa trong cặn khí quyển.

Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng hoạt tính khử kim loại của chất xúc tác khử kim loại được giảm xuống, từ thực tế là dầu hỗn hợp chứa thành phần kim loại có thể phân ly được cũng như thành phần kim loại bền.

Khi hoạt tính hydro hóa của chất xúc tác khử kim loại được sử dụng trong quy trình khử kim loại là quá cao, quá trình hydro hóa của thành phần kim loại có thể phân ly được diễn ra quá mức ở bề mặt của chất xúc tác khử kim loại trong khoảng thời gian ngắn. Kết quả là, lượng dư của kim loại (vanadi và kim loại tương tự) được chiết xuất từ thành phần kim loại có thể phân ly được được kết tủa gần bề mặt của chất xúc tác khử kim loại trong khoảng thời gian ngắn và nhờ đó kim loại này chặn các lối vào của các lỗ rỗng được tạo ra trong chất xúc tác khử kim loại, nhờ đó kim loại này khó bị sáp nhập vào các lỗ rỗng của chất xúc tác. Nghĩa là, khi hoạt tính hydro hóa của chất xúc tác khử kim loại là quá cao, thì hoạt tính khử kim loại được làm giảm xuống nhanh chóng trong khoảng thời gian ngắn, và nhờ đó thành phần kim loại khó bị loại khỏi dầu hỗn hợp. Kết quả là, do thành phần kim loại duy trì trong dầu hỗn hợp, sự khử hoạt tính của chất xúc tác khử lưu huỳnh xảy ra trong quy trình khử lưu huỳnh sau quy trình khử kim loại.

Các tác giả sáng chế đã thấy rõ được nhờ các thí nghiệm là kim loại bị kết tủa không chỉ gần bề mặt của chất xúc tác hoạt tính cao mà còn ở bên trong chất xúc tác hoạt tính cao khi cặn khí quyển có hàm lượng thấp thành phần kim loại có thể phân ly được được cho tiếp xúc với chất xúc tác khử kim loại có hoạt tính hydro hóa cao (chất xúc tác hoạt tính cao). Ngoài ra, các tác giả sáng chế đã thấy rõ được nhờ các thí nghiệm là lượng kim loại kết tủa gần bề mặt của chất xúc tác hoạt tính cao lớn hơn đáng kể lượng kim loại kết tủa bên trong chất xúc tác hoạt tính cao khi dầu được khử atphan có hàm lượng cao thành phần kim loại có thể phân ly được được cho tiếp xúc với chất xúc tác hoạt tính cao. Nhờ các kết quả của các thí nghiệm này, cơ chế của sự khử hoạt tính của chất xúc tác khử kim loại được chứng minh.

Sau đó, các tác giả sáng chế đã nhận thấy chất xúc tác khử kim loại sau đây khó để khử hoạt tính, dựa trên các sự xác định nêu trên về quan hệ giữa trọng lượng phân tử của hợp chất chứa vanadi và sự khử hoạt tính của chất xúc tác khử kim loại.

Chất xúc tác khử kim loại theo phương án này bao gồm ít nhất chất xúc tác hoạt tính thấp. Chất xúc tác hoạt tính thấp là chất xúc tác có hoạt tính hydro hóa thấp hơn chất xúc tác hoạt tính cao mà phù hợp cho quy trình khử kim loại của cặn khí quyển. Trong khi đó, tỷ lệ thể tích của chất xúc tác hoạt tính cao là 0% thể tích hoặc lớn hơn so với tổng chất xúc tác khử kim loại. Nghĩa là, chất xúc tác khử kim loại có thể được tạo ra chỉ từ chất xúc tác hoạt tính thấp và có thể không chứa chất xúc tác hoạt tính cao. Khi lượng (khối lượng hoặc số mol) của vanadi chứa trong thành phần kim loại có thể phân ly được được thể hiện là "x (x% khối lượng hoặc x%mol)" so với lượng vanadi chứa trong toàn bộ hợp chất chứa vanadi và thể tích của chất xúc tác hoạt tính thấp được thể hiện là "y% thể tích" so với tổng chất xúc tác khử kim loại, bất đẳng thức sau đây được thành lập. Bất đẳng thức sau đây được suy ra trong thời điểm ban đầu dựa trên các thí nghiệm của các tác giả sáng chế. Giá trị "x" nêu trên là giá trị thu được bằng cách chia lượng (khối lượng hoặc số mol) vanadi chứa trong thành phần kim loại có thể phân ly được được tách chiết bởi GPC cho lượng vanadi chứa trong toàn bộ hợp chất chứa vanadi. Lượng vanadi chứa trong thành phần kim loại có thể phân ly được và lượng vanadi chứa trong toàn bộ hợp chất chứa vanadi được đo bởi quang phổ phát xạ nguyên tử ICP hoặc tương tự, một cách tương ứng. Trong phần dưới đây, giá trị "x" còn được gọi là "tỷ lệ của vanadi chứa trong thành phần kim loại có thể phân ly được".

$$0 < x < 100,$$

$$0 < y \leq 100, \text{ và}$$

$$x - 50 < y < 2,6x - 99.$$

Trong phương án này, do tỷ lệ thể tích "y" của chất xúc tác hoạt tính thấp trong chất xúc tác khử kim loại là nằm trong khoảng nêu trên, nên hoạt tính hydro hóa của tổng chất xúc tác khử kim loại được giảm nhẹ vừa phải, và hiện tượng được ngăn là quá trình hydro hóa của thành phần kim loại có thể

phân ly được chứa trong dầu hỗn hợp diễn ra nhanh chóng ở bề mặt của chất xúc tác khử kim loại. Kết quả là, hiện tượng được ngăn là lượng dư của kim loại được chiết xuất từ thành phần kim loại bị kết tủa gần bề mặt của chất xúc tác khử kim loại trong khoảng thời gian ngắn, và nhờ đó các lối vào của các lỗ rỗng được tạo ra trong chất xúc tác khử kim loại khó bị chặn bởi kim loại. Trong phương án này, theo đó, kim loại dễ bị sáp nhập vào các lỗ rỗng của chất xúc tác qua thời gian dài, và thành phần kim loại dễ bị loại khỏi dầu hỗn hợp. Do đó, thành phần kim loại khó duy trì trong dầu hỗn hợp được trải qua quy trình khử kim loại, và hiện tượng làm khử hoạt tính của chất xúc tác khử lưu huỳnh do thành phần kim loại được ngăn trong quy trình khử lưu huỳnh. Nghĩa là, tuổi thọ của chất xúc tác khử lưu huỳnh được kéo dài.

Tỷ lệ thể tích "y" của chất xúc tác hoạt tính thấp thích hợp để ngăn chặn sự khử hoạt tính của chất xúc tác khử lưu huỳnh có thể được xác định ở thời điểm ban đầu, dựa trên tỷ lệ "x" của vanadi chứa trong thành phần kim loại có thể phân ly được, như được thể hiện bởi bất đẳng thức nêu trên. Khó để chỉ xác định tỷ lệ "y" dựa trên chỉ tỷ lệ thể tích của cặn khí quyển và dầu được khử atphan chứa trong dầu hỗn hợp. Điều này là do hàm lượng của thành phần kim loại có thể phân ly được chứa trong mỗi trong số cặn khí quyển và dầu được khử atphan thay đổi tùy thuộc vào loại hoặc phương pháp tinh lọc dầu thô mà là nguyên liệu và tỷ lệ "x" của vanadi chứa trong thành phần kim loại có thể phân ly được của dầu hỗn hợp không nhất thiết phụ thuộc vào chỉ tỷ lệ thể tích giữa cặn khí quyển và dầu được khử atphan chứa trong dầu hỗn hợp.

Khi chất xúc tác khử kim loại bao gồm cả chất xúc tác hoạt tính thấp và chất xúc tác hoạt tính cao, chất xúc tác khử kim loại tốt hơn là được bố trí có phần chất xúc tác hoạt tính thấp (lớp chất xúc tác hoạt tính thấp) mà chứa chất xúc tác hoạt tính thấp và phần chất xúc tác hoạt tính cao (lớp chất xúc tác hoạt tính cao) mà chứa chất xúc tác hoạt tính cao. Sau đó, dầu hỗn hợp tốt hơn là tiếp xúc với phần chất xúc tác hoạt tính cao sau khi tiếp xúc với phần chất xúc tác hoạt tính thấp. Trong trường hợp này, hiện tượng được ngăn là quá trình hydro hóa của thành phần kim loại có thể phân ly được diễn ra nhanh chóng trên bề mặt của chất xúc tác hoạt tính cao, và các lối vào của các lỗ rỗng được

tạo ra trong chất xúc tác hoạt tính cao khó bị chặn bởi kim loại.

Khoảng tỷ lệ "x" của vanadi chứa trong thành phần kim loại có thể phân ly được thay đổi tùy thuộc vào loại hoặc phương pháp tinh lọc dầu thô mà là nguyên liệu và tỷ lệ thể tích giữa cặn khí quyển và dầu được khử atphan chứa trong dầu hỗn hợp, và không bị giới hạn cụ thể. Chẳng hạn, tỷ lệ "x" có thể đáp ứng khoảng $56 < x < 94$ hoặc $64 \leq x \leq 87$.

Trong dầu hỗn hợp, tỷ lệ thể tích của cặn khí quyển và tỷ lệ thể tích của dầu được khử atphan không bị giới hạn cụ thể. Tỷ lệ thể tích của cặn khí quyển chứa trong dầu hỗn hợp có thể là, chẳng hạn, từ lớn hơn 0% thể tích đến nhỏ hơn 100% thể tích, từ 5 đến 95% thể tích, từ 10 đến 90% thể tích, từ 20 đến 80% thể tích, từ 30 đến 70% thể tích, từ 40 đến 60% thể tích, hoặc từ 45 đến 55% thể tích. Tỷ lệ thể tích của dầu được khử atphan chứa trong dầu hỗn hợp có thể là, chẳng hạn, từ lớn hơn 0% thể tích đến nhỏ hơn 100% thể tích, từ 5 đến 95% thể tích, từ 10 đến 90% thể tích, từ 20 đến 80% thể tích, từ 30 đến 70% thể tích, từ 40 đến 60% thể tích, hoặc từ 45 đến 55% thể tích.

Chất xúc tác hoạt tính thấp có chất mang xốp và nguyên tố nhóm VI có nền là chất mang này. Trong chất xúc tác hoạt tính thấp, hàm lượng của nguyên tố nhóm VIII là 0% khối lượng hoặc lớn hơn trên cơ sở khối lượng chất xúc tác. Trong khi đó, chất xúc tác hoạt tính cao có chất mang xốp và nguyên tố nhóm VI và nguyên tố nhóm VIII có nền là chất mang này. Hàm lượng của nguyên tố nhóm VIII trên cơ sở khối lượng chất xúc tác trong chất xúc tác hoạt tính thấp là thấp hơn hàm lượng của nguyên tố nhóm VIII trên cơ sở khối lượng chất xúc tác trong chất xúc tác hoạt tính cao.

Do hoạt tính hydro hóa của chất xúc tác hoạt tính thấp có thành phần như đã nêu trên là thấp hơn hoạt tính hydro hóa của chất xúc tác hoạt tính cao có thành phần như đã nêu trên, nên sự khử hoạt tính của chất xúc tác khử kim loại và chất xúc tác khử lưu huỳnh có thể ngăn được như đã nêu trên.

Chất mang xốp chứa trong chất xúc tác hoạt tính thấp hoặc chất xúc tác hoạt tính cao không bị giới hạn cụ thể. Dùng làm ví dụ cụ thể, 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 thấp và chất mang của chất xúc tác

hoạt tính cao có thể bằng hoặc khác nhau. Mỗi trong số chất xúc tác khử kim loại tốt hơn là có kích thước lỗ trung tâm từ 10 đến 50nm. Kích thước lỗ trung tâm là kích thước lỗ có thể tích lỗ chứa $V/2$ trong đường cong thể tích lỗ chứa thu được bằng cách gom thể tích của mỗi lỗ có đường kính khi thể tích lỗ chứa của các lỗ có đường kính lỗ từ 2nm đến nhỏ hơn 60nm thu được nhờ phương pháp hấp thụ khí nitơ được xác định là V . Khi kích thước lỗ trung tâm nằm trong khoảng nêu trên, kim loại được chiết xuất từ thành phần kim loại dễ được hợp nhất vào chất xúc tác khử kim loại, và sự khử hoạt tính của chất xúc tác khử lưu huỳnh dễ được ngăn. Thể tích lỗ của mỗi chất xúc tác khử kim loại có thể là từ 0,5 đến 1,5 cm^3/g . Mỗi chất xúc tác khử kim loại có thể có diện tích bề mặt xác định BET trong khoảng từ 100 đến 250 m^2/g .

Nguyên tố nhóm VI được mô tả ở trên nằm trong Bảng tuần hoàn ngắn (Bảng tuần hoàn cũ), và tương ứng với nguyên tố nhóm 6 trên Bảng tuần hoàn dài (Bảng tuần hoàn mới) dựa trên dạng thức danh pháp hóa học theo liên minh quốc tế về hóa học thuần túy và hóa học ứng dụng (IUPAC). Nghĩa là, nguyên tố nhóm VI là ít nhất một được chọn từ nhóm bao gồm crom, molypden, vonfram, và seaborgi. Nguyên tố nhóm VIII được mô tả ở trên nằm trong Bảng tuần hoàn ngắn, và tương ứng với nguyên tố nhóm 8, nguyên tố nhóm 9, và nguyên tố nhóm 10 trên bảng tuần hoàn dài dựa trên dạng thức IUPAC. Nghĩa là, nguyên tố nhóm VIII là ít nhất một được chọn từ nhóm bao gồm sắt, ruteni, osimi, hassi, coban, rhodi, iridi, meitneri, niken, palladi, platin, và damstadt. Nguyên tố nhóm VI chứa trong chất xúc tác hoạt tính thấp và nguyên tố nhóm VI chứa trong chất xúc tác hoạt tính cao có thể bằng hoặc khác nhau. Nguyên tố nhóm VIII chứa trong chất xúc tác hoạt tính thấp và nguyên tố nhóm VIII chứa trong chất xúc tác hoạt tính cao có thể bằng hoặc khác nhau.

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

Nguyên tố nhóm VI chứa trong chất xúc tác hoạt tính thấp hoặc chất xúc tác hoạt tính cao tốt hơn là ít nhất một trong số molybden hoặc vonfram, và tốt hơn nữa là molybden. Do chất xúc tác hoạt tính thấp hoặc chất xúc tác hoạt tính cao bao gồm nguyên tố nhóm VI như vậy, nên sự khử hoạt tính của chất xúc tác khử kim loại và chất xúc tác khử lưu huỳnh được ngăn đáng kể. Nguyên tố nhóm VIII chứa trong chất xúc tác hoạt tính thấp hoặc chất xúc tác hoạt tính cao tốt hơn là ít nhất một trong số niken hoặc coban, và tốt hơn nữa là niken. Do chất xúc tác hoạt tính cao bao gồm nguyên tố nhóm VIII như vậy, 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 nêu trên, hàm lượng của oxit nguyên tố nhóm VI trên cơ sở khối lượng chất xúc tác trong chất xúc tác hoạt tính thấp tốt hơn là từ 1% khối lượng đến nhỏ hơn 8% khối lượng, và tốt hơn nữa là từ 1% khối lượng đến 6% khối lượng. Hàm lượng của oxit nguyên tố nhóm VIII trên cơ sở khối lượng chất xúc tác trong chất xúc tác hoạt tính thấp tốt hơn là từ 0% khối lượng đến nhỏ hơn 1% khối lượng. Do giới hạn dưới của hàm lượng của oxit nguyên tố nhóm VI hoặc oxit nguyên tố nhóm VIII trong chất xúc tác hoạt tính thấp là giá trị nêu trên, nên chất xúc tác hoạt tính thấp có thể có đầy đủ hoạt tính hydro hóa. Ngoài ra, do giới hạn trên của hàm lượng của oxit nguyên tố nhóm VI hoặc oxit nguyên tố nhóm VIII trong chất xúc tác hoạt tính thấp là giá trị nêu trên, nên quá trình hydro hóa nhanh của thành phần kim loại có thể phân ly được được ngăn, và hoạt tính khử kim loại dễ được duy trì. Oxit nguyên tố nhóm VI là, chẳng hạn, MoO_3 hoặc WO_3 . Oxit nguyên tố nhóm VIII là, chẳng hạn, NiO hoặc CoO .

Hàm lượng của oxit nguyên tố nhóm VI trên cơ sở khối lượng chất xúc tác trong chất xúc tác hoạt tính cao có thể là từ 8% khối lượng đến 30% khối lượng. Hàm lượng của oxit nguyên tố nhóm VIII trên cơ sở khối lượng chất xúc tác trong chất xúc tác hoạt tính cao có thể là từ 1% khối lượng đến 10% khối lượng. Khi hàm lượng của oxit nguyên tố nhóm VI hoặc oxit nguyên tố nhóm VIII trong chất xúc tác hoạt tính cao nằm trong khoảng nêu trên, hiệu quả của sáng chế có thể dễ dàng đạt được.

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 động có nền là 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 động được sử dụng có thể bao gồm ít nhất một trong số nguyên tố nhóm 5, nguyên tố nhóm 6, nguyên tố nhóm 8, nguyên tố nhóm 9, và nguyên tố nhóm 10. Cụ thể, ví dụ về kim loại hoạt động có thể tốt hơn là bao gồm kết hợp 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 bình từ khoảng 8 đến 12nm. Chất xúc tác khử lưu huỳnh có thể có thể tích lỗ từ khoảng 0,4 đến 1,0 cm³/g. Chất xúc tác khử lưu huỳnh có thể có diện tích bề mặt xác định BET từ khoảng 180 đến 250 m²/g.

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

Trong quy trình khử kim loại, việc xử lý hydro hóa (khử kim loại) của dầu hỗn hợp tốt hơn là được thực hiện ở các điều kiện sau đây.

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 nữa là, từ 10 đến 20MPa.

Vận tốc thể tích chất lỏng theo giờ (LHSV): từ 0,1 đến 3,0 h⁻¹, tốt hơn nữa là, từ 0,1 đến 2,0 h⁻¹.

Tỷ lệ hydro/dầu: từ 400 đến 1500nm³/m³, tốt hơn nữa là, từ 500 đến 1200nm³/m³.

Trong quy trình khử lưu huỳnh, việc khử lưu huỳnh hydro hóa của dầu

hỗn hợp tốt hơn là được thực hiện ở các điều kiện phản ứng sau đây.

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 ở khu vực phản ứng: từ 5 đến 25MPa, tốt hơn nữa là, từ 10 đến 20MPa.

Vận tốc thể tích chất lỏng theo giờ (LHSV): từ 0,1 to 3,0 h⁻¹, tốt hơn nữa là, từ 0,1 đến 2,0 h⁻¹.

Tỷ lệ hydro/dầu: từ 400 đến 1500nm³/m³, tốt hơn nữa là, từ 500 đến 1200nm³/m³.

Nhờ việc thực hiện quy trình khử kim loại và quy trình khử lưu huỳnh ở các điều kiện nêu 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 làm giảm nồng độ hàm lượng lưu huỳnh chứa trong dầu hỗn hợp, mà được trải qua quy trình khử lưu huỳnh, đến nhỏ hơn 0,6% khối lượng.

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

Khi áp suất riêng phần của khí hydro bằng hoặc lớn hơn giá trị giới hạn dưới nêu trên trong quy trình khử kim loại hoặc quy trình khử lưu huỳnh, phản ứng khử kim loại và khử lưu huỳnh dễ xảy ra, và sự khử hoạt tính của chất xúc tác khử kim loại và chất xúc tác khử lưu huỳnh dễ được ngăn. Khi áp suất riêng phần của khí hydro bằng hoặc lớn hơn giá trị giới hạn trên nêu trên, do cột phản ứng yêu cầu độ chịu áp suất cao hoặc lượng khí hydro được tiêu thụ tăng lên, nên quy trình khử kim loại hoặc quy trình khử lưu huỳnh có hiệu quả thấp về mặt kinh tế.

Khi vận tốc thể tích chất lỏng theo giờ của dầu hỗn hợp thấp hơn giá trị

giới hạn dưới nêu trên trong quy trình khử kim loại hoặc quy trình khử lưu huỳnh, lượng dầu hỗn hợp được xử lý là nhỏ, và quy trình khử kim loại hoặc quy trình khử lưu huỳnh có hiệu quả kinh tế thấp. Khi vận tốc thể tích chất lỏng theo giờ bằng hoặc nhỏ hơn giá trị giới hạn trên nêu trên, sự 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 được duy trì ở mức thấp.

Khi tỷ lệ hydro/dầu bằng hoặc lớn 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 được ngăn. Khi tỷ lệ hydro/dầu bằng hoặc lớn hơn giá trị giới hạn trên, xu hướng ngăn chặn sự khử hoạt tính trở nên chậm dần do việc tăng tỷ lệ hydro/dầu.

Các điều kiện phản ứng nêu trên của quy trình khử kim loại và các điều kiện phản ứng nêu trên của quy trình khử lưu huỳnh có thể khác nhau. Sau khi quy trình khử kim loại được thực hiện trong cột phản ứng đơn, quy trình khử lưu huỳnh có thể được thực hiện trong cột phản ứng khác. Chất xúc tác khử kim loại và chất xúc tác khử lưu huỳnh được bố trí trong cùng cột phản ứng, và quy trình khử kim loại và quy trình khử lưu huỳnh có thể được thực hiện liên tục ở 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 bố trí, dầu hỗn hợp có thể được cho tiếp xúc với phần chất xúc tác khử lưu huỳnh sau khi tiếp xúc với phần chất xúc tác khử kim loại.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Nội dung của sáng chế sẽ được mô tả chi tiết dưới đây dựa vào các ví dụ và các ví dụ so sánh, nhưng sáng chế không chỉ bị giới hạn ở các ví dụ này.

Ví dụ thực nghiệm 8

Chuẩn bị dầu hỗn hợp

Cặn khí quyển và dầu được khử atphan sau đây được trộn với nhau, nhờ đó tạo ra dầu hỗn hợp.

Các đặc tính của cặn khí quyển được sử dụng là như sau.

Hàm lượng lưu huỳnh: 3,4% khối lượng.

Hàm lượng vanadi: 58 phần triệu khối lượng.

Hàm lượng niken: 19 phần triệu khối lượng.

Hàm lượng atphanten: 4,2% khối lượng.

Mật độ ở 15°C: 0,96 g/cm³.

Độ nhớt động học ở 100°C: 34,8mm²/s.

Hàm lượng cặn lắng cacbon: 9,47% khối lượng.

Hàm lượng nitơ: 0,17% khối lượng.

Các đặc tính của dầu được khử atphan được sử dụng là như sau.

Hàm lượng lưu huỳnh: 4,7% khối lượng.

Hàm lượng vanadi: 42 phần triệu khối lượng.

Hàm lượng niken: 21 phần triệu khối lượng.

Hàm lượng atphanten: 0,2% khối lượng.

Mật độ ở 15°C: 1,01 g/cm³.

Độ nhớt động học ở 100°C: 456mm²/s.

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

Hàm lượng nitơ: 0,24% khối lượng.

Phương pháp phân tích các đặc tính của cặn khí quyển và dầu được khử atphan là 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 atphanten: IP-143 (ASTM D6560) "Xác định atphanten 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 lắng 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".

Tỷ lệ thể tích của cặn khí quyển (AR) chứa trong dầu hỗn hợp được điều chỉnh tới giá trị được thể hiện ở Bảng 1 dưới đây. Tỷ lệ thể tích của dầu được khử atphan (DAO) chứa trong dầu hỗn hợp được điều chỉnh tới giá trị được thể hiện ở Bảng 1 dưới đây.

Tỷ lệ x% của lượng vanadi chứa trong thành phần kim loại có thể phân ly được trong dầu hỗn hợp đến lượng vanadi chứa trong tất cả hợp chất chứa vanadi trong dầu hỗn hợp đo được bởi GPC và quang phổ phát xạ nguyên tử ICP được mô tả ở trên. Tỷ lệ "x" trong dầu hỗn hợp của ví dụ thực nghiệm 8 là giá trị được thể hiện ở Bảng 1 dưới đây. GPC và quang phổ phát xạ nguyên tử ICP được thực hiện ở các điều kiện sau đây.

Các điều kiện của GPC

Pha di chuyển: Dung môi được trộn của tetrahydrofuran (THF) và o-xylen.

Tỷ lệ thể tích của THF so với o-xylen trong pha di chuyển: 30% : 70%.

Vận tốc dòng của luồng xúc tác di chuyển: 0,8 mL/min.

Thời gian đo: 20 phút.

Loại cột: ShodexTM KF-G và KF-803.

Nhiệt độ của lò trong cột: 40°C.

Bộ làm suy giảm RI: $\times 4$.

Chiều phân cực RI: +.

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

Các điều kiện của quang phổ phát xạ nguyên tử ICP

Độ cao quan sát: 20,0mm.

Điện áp ra RF: 1,5kW.

Điện áp bộ nhân quang: cao.

Độ dài sóng đo: 309,311nm.

Quang phổ kế: R.

Bộ làm suy giảm A/D: 1/4.

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

Quy trình khử kim loại và quy trình khử lưu huỳnh

Như dưới đây, chất xúc tác khử kim loại và chất xúc tác khử lưu huỳnh được làm đầy 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 này. Lớp chất xúc tác thứ nhất là lớp được tạo ra bởi chỉ chất xúc tác hoạt tính thấp mà là chất xúc tác khử kim loại. Lớp chất xúc tác thứ hai là lớp được tạo ra bởi chỉ chất xúc tác hoạt tính cao mà là chất xúc tác khử kim loại. Lớp chất xúc tác thứ ba là lớp được tạo ra bởi chỉ chất xúc tác khử lưu huỳnh. Tỷ lệ thể tích "y" của lớp chất xúc tác thứ nhất (chất xúc tác hoạt tính thấp) 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 tới giá trị được thể hiện ở Bảng 1 dưới đây. Tỷ lệ thể tích của lớp chất xúc tác thứ hai (chất xúc tác hoạt tính cao) so với tổng thể tích của chất xúc tác khử kim loại được điều chỉnh tới giá trị được thể hiện ở Bảng 1 dưới đây. 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 thấp được bố trí có γ -nhôm oxit xốp và MoO_3 và NiO có nền là γ -nhôm oxit. Lượng (hàm lượng) MoO_3 có nền là chất xúc tác hoạt tính thấp là 5,0% khối lượng so với tổng khối lượng của chất xúc tác hoạt tính thấp. Lượng (hàm lượng) NiO có nền là chất xúc tác hoạt tính thấp là 0,5% khối lượng so với tổng khối lượng của chất xúc tác hoạt tính thấp. Kích thước lỗ trung tâm của chất xúc tác hoạt tính thấp (γ -nhôm oxit) là 18nm. Diện tích bề mặt xác định BET của chất xúc tác hoạt tính thấp là $180 \text{ m}^2/\text{g}$.

Chất xúc tác hoạt tính cao được bố trí có γ -nhôm oxit xốp và MoO_3 và

NiO có nền là γ -nhôm oxit. Lượng (hàm lượng) MoO_3 có nền là chất xúc tác hoạt tính cao là 9,0% khối lượng so với tổng khối lượng của chất xúc tác hoạt tính cao. Lượng (hàm lượng) NiO có nền là chất xúc tác hoạt tính cao là 2,0% khối lượng so với tổng khối lượng của chất xúc tác hoạt tính cao. Kích thước lỗ trung tâm của chất xúc tác hoạt tính cao (γ -nhôm oxit) là 19nm. Diện tích bề mặt xác định BET của chất xúc tác hoạt tính cao là $180 \text{ m}^2/\text{g}$.

Chất xúc tác khử lưu huỳnh được bố trí có γ -nhôm oxit xốp và MoO_3 và NiO có nền là γ -nhôm oxit. Lượng (hàm lượng) MoO_3 có nền là 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) NiO có nền là 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 xác định BET của chất xúc tác khử lưu huỳnh là $230 \text{ m}^2/\text{g}$.

Trong cột phản ứng trong đó khí hydro có mặt, dầu hỗn hợp được đưa vào lớp chất xúc tác thứ nhất, dầu hỗn hợp đi qua lớp chất xúc tác thứ nhất được đưa vào lớp chất xúc tác thứ hai, và dầu hỗn hợp đi qua lớp chất xúc tác thứ hai được đưa vào lớp chất xúc tác thứ ba. Theo cách này, quy trình khử kim loại và quy trình khử lưu huỳnh được thực hiện liên tục nhờ sử dụng dầu hỗn hợp. Các điều kiện phản ứng của quy trình khử kim loại và quy trình 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: 14,4MPa.

Vận tốc thể tích chất lỏng theo giờ của dầu hỗn hợp: $0,44 \text{ h}^{-1}$.

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

Trong quy trình khử kim loại và quy trình khử lưu huỳnh, hoạt tính của chất xúc tác khử kim loại và chất xúc tác khử lưu huỳnh được làm giảm dần

theo thời gian. Vì lý do này, trong quy trình khử kim loại và quy trình khử lưu huỳnh, hoạt tính của chất xúc tác khử kim loại và chất xúc tác khử lưu huỳnh được bổ sung theo cách như vậy để gia nhiệt bên trong cột phản ứng sử dụng bộ gia nhiệt được bố trí trong cột phản ứng để làm tăng nhiệt độ phản ứng theo thời gian. Hoạt tính của mỗi chất xúc tác được bổ sung, và nhờ đó lượng hàm lượng lưu huỳnh chứa trong dầu hỗn hợp (dầu hỗn hợp được trải qua quy trình khử kim loại và quy trình khử lưu huỳnh) đi qua lớp chất xúc tác thứ ba được duy trì đến nhỏ hơn 0,6% khối lượng. Sau đó, các tác giả sáng chế được đo số ngày cho đến khi nhiệt độ phản ứng đạt đến 400°C, mà là nhiệt độ chịu nhiệt của cột phản ứng sau khi quy trình khử kim loại và quy trình khử lưu huỳnh được bắt đầu. Số ngày được gọi là tuổi thọ tuyệt đối của chất xúc tác khử lưu huỳnh. Ngoài ra, giá trị thu được bằng cách 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 thực nghiệm 8 được thể hiện ở Bảng 1 dưới đây.

Các ví dụ thực nghiệm 1 đến 7 và 9 đến 39

Trong các ví dụ thực nghiệm 7 và 9 đến 32, tỷ lệ thể tích của cặn khí quyển (AR) chứa trong dầu hỗn hợp được điều chỉnh tới giá trị được thể hiện ở Bảng 1 dưới đây. Trong các ví dụ thực nghiệm 7 và 9 đến 32, tỷ lệ thể tích của dầu được khử atphan (DAO) chứa trong dầu hỗn hợp được điều chỉnh tới giá trị được thể hiện ở Bảng 1 dưới đây. Trong các ví dụ thực nghiệm 1 đến 6, chỉ cặn khí quyển được sử dụng thay vì dầu hỗn hợp. Trong các ví dụ thực nghiệm 33 đến 39, chỉ dầu được khử atphan được sử dụng thay vì dầu hỗn hợp.

Thậm chí trong các ví dụ thực nghiệm 7 và 9 đến 32, tỷ lệ x% của lượng vanadi chứa trong thành phần kim loại có thể phân ly được trong dầu hỗn hợp so với lượng vanadi chứa trong tất cả hợp chất chứa vanadi trong dầu hỗn hợp được đo theo cùng cách như trong ví dụ thực nghiệm 8. Ngoài ra, tỷ lệ x% của lượng vanadi chứa trong thành phần kim loại có thể phân ly được trong cặn khí quyển, mà được sử dụng trong các ví dụ thực nghiệm 1 đến 6, so với lượng vanadi chứa trong tất cả hợp chất chứa vanadi trong cặn khí quyển được đo theo cùng cách như trong ví dụ thực nghiệm 8. Ngoài ra, tỷ lệ x% của lượng

vanadi chứa trong thành phần kim loại có thể phân ly được trong dầu được khử atphan, mà được sử dụng trong các ví dụ thực nghiệm 33 đến 39, so với lượng vanadi chứa trong tất cả hợp chất chứa vanadi trong dầu được khử atphan được đo theo cùng cách như trong ví dụ thực nghiệm 8. Tỷ lệ "x" được đo ở mỗi trong số các ví dụ thực nghiệm được thể hiện ở Bảng 1 dưới đây.

Trong các ví dụ thực nghiệm 1 đến 7 và 9 đến 39, tỷ lệ thể tích "y" của lớp chất xúc tác thứ nhất (chất xúc tác hoạt tính thấp) so với tổng thể tích của chất xúc tác khử kim loại được điều chỉnh tới giá trị được thể hiện ở Bảng 1 dưới đây. Trong các ví dụ thực nghiệm 1 đến 7 và 9 đến 39, tỷ lệ thể tích của lớp chất xúc tác thứ hai (chất xúc tác hoạt tính cao) so với tổng thể tích của chất xúc tác khử kim loại được điều chỉnh tới giá trị được thể hiện ở Bảng 1 dưới đây.

Ngoài các vấn đề nêu trên, quy trình khử kim loại và quy trình khử lưu huỳnh được thực hiện ở các ví dụ thực nghiệm 1 đến 7 và 9 đến 39 theo cùng cách như trong ví dụ thực nghiệm 8. Tuổi thọ tuyệt đối và tuổi thọ tương đối của chất xúc tác khử lưu huỳnh trong các ví dụ từ 1 đến 7 và 9 đến 39 được đo theo cùng cách như trong ví dụ thực nghiệm 8 được thể hiện ở Bảng 1 dưới đây. Đồ thị của các giá trị x và y cho mỗi ví dụ thực nghiệm được thể hiện ở Bảng 1 dưới đây được minh họa trên Fig.2. Trên Fig.2, số được cung cấp cho mỗi điểm là số ví dụ thực nghiệm được thể hiện ở Bảng 1. Trên Bảng 1, ký hiệu "V" là tỷ lệ của vanadi chứa trong thành phần kim loại có thể phân ly được so với vanadi chứa trong toàn bộ hợp chất chứa vanadi.

Bảng 1

Các ví dụ thực nghiệm	Tỷ lệ thể tích		V	Tỷ lệ thể tích		Chất xúc tác khử lưu huỳnh	
	AR	DAO		Chất xúc tác hoạt tính thấp (y)	Chất xúc tác hoạt tính cao	Tuổi thọ tuyệt đối	Tuổi thọ tương đối
	% thể tích	% thể tích	%	% thể tích	% thể tích	Ngày	-
1	100	0	56	0	100	295	0,98
2	100	0	56	10	90	319	1,06

3	100	0	56	20	80	337	1,12
4	100	0	56	40	60	309	1,03
5	100	0	56	50	50	295	0,98
6	100	0	56	100	0	227	0,76
7	80	20	64	10	90	297	0,99
8	80	20	64	20	80	314	1,05
9	80	20	64	50	50	328	1,09
10	80	20	64	60	40	313	1,04
11	80	20	64	70	30	298	0,99
12	80	20	64	80	20	283	0,94
13	80	20	64	100	0	253	0,84
14	60	40	72	20	80	298	0,99
15	60	40	72	30	70	319	1,06
16	60	40	72	50	50	357	1,19
17	60	40	72	80	20	315	1,05
18	60	40	72	90	10	298	0,99
19	60	40	72	100	0	283	0,94
20	50	50	75	20	80	294	0,98
21	50	50	75	30	70	311	1,04
22	50	50	75	50	50	346	1,15
23	50	50	75	90	10	316	1,05
24	50	50	75	100	0	297	0,99
25	40	60	79	20	80	287	0,96
26	40	60	79	30	70	304	1,01
27	40	60	79	50	50	338	1,13
28	40	60	79	100	0	317	1,06
29	20	80	87	30	70	293	0,98
30	20	80	87	40	60	309	1,03
31	20	80	87	50	50	324	1,08
32	20	80	87	100	0	359	1,20
33	0	100	94	0	100	240	0,80
34	0	100	94	20	80	270	0,90
35	0	100	94	30	70	284	0,95
36	0	100	94	40	60	298	0,99
37	0	100	94	50	50	314	1,05
38	0	100	94	60	40	328	1,09
39	0	100	94	100	0	386	1,29

Như được minh họa trên Bảng 1 và Fig.2, được xác định là tuổi thọ tuyệt đối của chất xúc tác khử lưu huỳnh là 300 ngày hoặc lâu hơn trong các ví dụ thực nghiệm trong đó trị số "y" là nằm trong khoảng $x - 50 < y < 2,6x - 99$ và tuổi thọ tương đối của chúng là 1 hoặc lớn hơn. Trong khi đó, được xác định là tuổi thọ tuyệt đối của chất xúc tác khử lưu huỳnh là ngắn hơn 300 ngày trong tất cả các ví dụ thực nghiệm trong đó trị số "y" là ngoài khoảng $x - 50 < y < 2,6x - 99$ và tuổi thọ tương đối của chúng là nhỏ hơn 1. Nghĩa là, các đường thẳng " $y = x - 50$ và $y = 2,6x - 99$ " được minh họa trên Fig.2 là các đường thẳng theo đó vùng phân bố của x và y trong các ví dụ thực nghiệm mà ở đó tuổi thọ tuyệt đối của chất xúc tác khử lưu huỳnh là 300 ngày hoặc lâu hơn được chia từ vùng phân bố của x và y trong các ví dụ thực nghiệm mà ở đó tuổi thọ tuyệt đối của chất xúc tác khử lưu huỳnh ngắn hơn 300 ngày, và được suy luận bởi các tác giả sáng chế dựa trên các thực nghiệm nêu trên. Quan hệ giữa x và y được minh họa trên Fig.2 không chỉ giới hạn ở đầu thô cụ thể.

Từ các thực nghiệm nêu trên, đã được xác nhận rằng sự khử hoạt tính của chất xúc tác khử lưu huỳnh được ngăn chặn trong trường hợp ở đó trị số "y" nằm trong khoảng $x - 50 < y < 2,6x - 99$, so với trường hợp ở đó "y" không nằm trong khoảng $x - 50 < y < 2,6x - 99$. Xét về thực tế là sự khử hoạt tính của chất xúc tác khử lưu huỳnh được gây ra do sự khử hoạt tính của chất xúc tác khử kim loại, đã được xác nhận rằng sự khử hoạt tính của chất xúc tác khử kim loại được ngăn chặn trong trường hợp ở đó trị số "y" nằm trong khoảng $x - 50 < y < 2,6x - 99$, so với trường hợp ở đó trị số "y" không nằm trong khoảng $x - 50 < y < 2,6x - 99$.

Khả năng ứng dụng trong công nghiệp

Phương pháp sản xuất dầu hydrocacbon theo sáng chế là thích hợp để sản xuất xăng, dầu gốc bôi trơn, các sản phẩm hóa học khác và các sản phẩm tương tự sử dụng dầu hỗn hợp của cặn khí quyển và dầu được khử atphan làm nguyên liệu thô.

YÊU CẦU BẢO HỘ

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

quy trình khử kim loại trong đó dầu hỗn hợp chứa cặn khí quyển và dầu được khử atphan được cho tiếp xúc với chất xúc tác khử kim loại với sự có mặt của khí hydro; và

quy trình khử lưu huỳnh trong đó dầu hỗn hợp được trải qua quy trình 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 chất xúc tác hoạt tính thấp và chất xúc tác hoạt tính cao,

chất xúc tác hoạt tính thấp là chất xúc tác có hoạt tính hydro hóa thấp hơn so với chất xúc tác hoạt tính cao,

chất xúc tác hoạt tính thấp có chất mang xốp và nguyên tố nhóm VI có nền là chất mang này,

hàm lượng của nguyên tố nhóm VIII là 0% khối lượng hoặc lớn hơn trên cơ sở khối lượng chất xúc tác trong chất xúc tác hoạt tính thấp,

tỷ lệ thể tích của chất xúc tác hoạt tính cao là lớn hơn 0% thể tích so với tổng chất xúc tác khử kim loại,

chất xúc tác hoạt tính cao có chất mang xốp và nguyên tố nhóm VI và nguyên tố nhóm VIII có nền là chất mang này,

hàm lượng của nguyên tố nhóm VIII trên cơ sở khối lượng chất xúc tác trong chất xúc tác hoạt tính thấp là thấp hơn hàm lượng của nguyên tố nhóm VIII trên cơ sở khối lượng chất xúc tác trong chất xúc tác hoạt tính cao,

dầu hỗn hợp chứa thành phần chứa vanadi,

một phần của thành phần chứa vanadi là thành phần kim loại có thể phân ly được có trọng lượng phân tử 3000 hoặc nhỏ hơn, mà đo được bởi phép sắc ký thẩm gel, và

trong đó lượng vanadi chứa trong thành phần kim loại có thể phân ly được là x% so với lượng vanadi chứa trong thành phần chứa vanadi và tỷ lệ thể

tích của chất xúc tác hoạt tính thấp là $y\%$ thể tích so với tổng chất xúc tác khử kim loại, bất đẳng thức sau đây được thành lập:

$$0 < x < 100,$$

$$0 < y < 100, \text{ và}$$

$$x - 50 < y < 2,6x - 99.$$

2. Phương pháp sản xuất dầu hydrocacbon theo điểm 1, trong đó hàm lượng của nguyên tố nhóm VI trên cơ sở khối lượng chất xúc tác trong chất xúc tác hoạt tính thấp là thấp hơn hàm lượng của nguyên tố nhóm VI trên cơ sở khối lượng chất xúc tác trong chất xúc tác hoạt tính cao.

3. Phương pháp sản xuất dầu hydrocacbon theo điểm 1, trong đó:

nguyên tố nhóm VI trong chất xúc tác hoạt tính thấp và chất xúc tác hoạt tính cao là ít nhất một trong số nguyên tố bao gồm molybden hoặc vonfram, và

nguyên tố nhóm VIII trong chất xúc tác hoạt tính thấp và chất xúc tác hoạt tính cao là ít nhất một trong số các nguyên tố bao gồm niken hoặc coban.

4. Phương pháp sản xuất dầu hydrocacbon theo điểm 1, trong đó:

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

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

5. Phương pháp sản xuất dầu hydrocacbon theo điểm 1, trong đó, trong quy trình khử kim loại,

nhiệt độ phản ứng là từ 350 đến 450°C,

áp suất riêng phần của khí hydro là từ 5 đến 25MPa,

vận tốc thể tích chất lỏng theo giờ là từ 0,1 đến 3,0 h⁻¹, và

tỷ lệ hydro/dầu là từ 400 đến 1500nm³/m³.

6. Phương pháp sản xuất dầu hydrocacbon theo điểm 1, trong đó, trong quy

trình khử lưu huỳnh,

nhiệt độ phản ứng là từ 350 đến 450°C,

áp suất riêng phần của khí hydro là từ 5 đến 25MPa,

vận tốc thể tích chất lỏng theo giờ là từ 0,1 đến 3,0 h⁻¹, và

tỷ lệ hydro/dầu là từ 400 đến 1500nm³/m³.

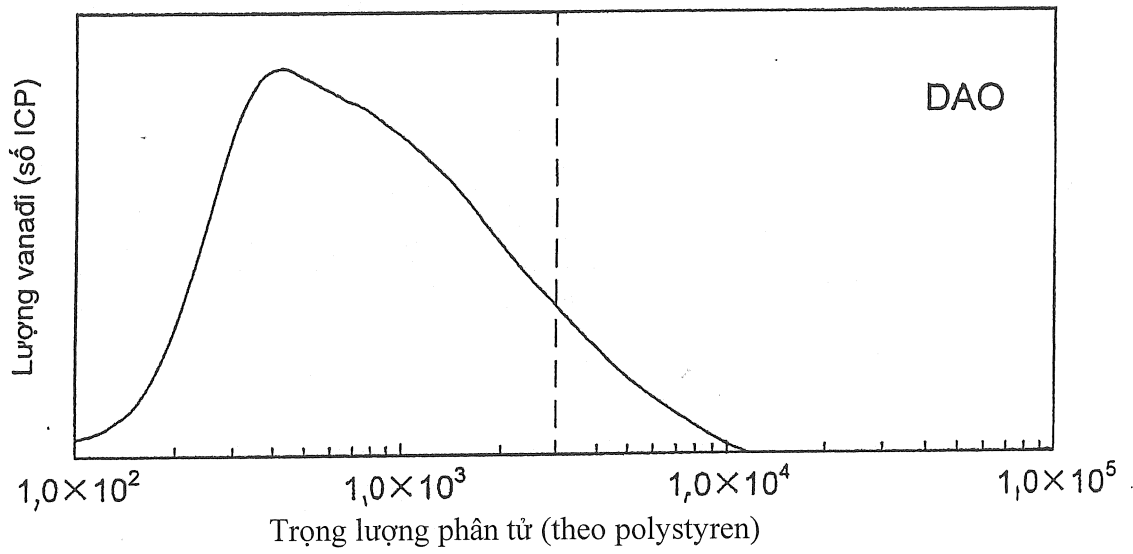
7. Phương pháp sản xuất dầu hydrocacbon theo điểm 1, trong đó:

hàm lượng của oxit nguyên tố nhóm VI trên cơ sở khối lượng chất xúc tác trong chất xúc tác hoạt tính cao là từ 8% khối lượng đến nhỏ hơn 30% khối lượng, và

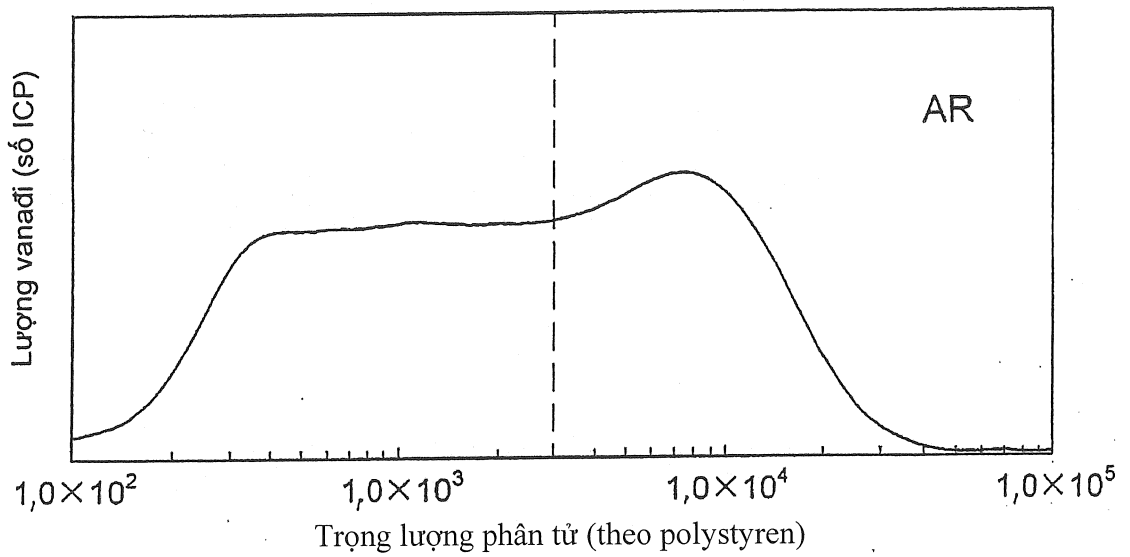
hàm lượng của oxit nguyên tố nhóm VIII trên cơ sở khối lượng chất xúc tác trong chất xúc tác hoạt tính cao là từ 1% khối lượng đến nhỏ hơn 10% khối lượng.

Fig.1

(a)



(b)



(c)

