

BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ SỐ: 24999

Danh sách các Tác giả tiếp theo

2. SAKA, Yuji (JP)



(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)



1-0024999

(51)⁷ **B01J 29/16; C10G 45/12; B01J 29/78; (13) B**
B01J 27/19; B01J 29/70

(21) 1-2013-03784

(22) 29/11/2013

(30) 2012-266114 05/12/2012 JP; 2013-240810 21/11/2013 JP

(45) 25/08/2020 389

(43) 25/06/2014 315A

(73) COSMO OIL CO., LTD. (JP)

1-1-1, Shibaura, Minato-ku, Tokyo 105-8528 Japan

(72) NAKAJIMA, Nobumasa (JP); SAKA, Yuji (JP).

(74) Công ty TNHH một thành viên Sở hữu trí tuệ VCCI (VCCI-IP CO.,LTD)

(54) CHẤT XÚC TÁC KHỬ LƯU HUỖNH BẰNG HYĐRÔ DỪNG CHO DẦU
HYĐRÔCÁC BON

(57) Sáng chế đề xuất chất xúc tác khử lưu huỳnh bằng hydrô dừng cho dầu hydrôcacbon, chất xúc tác được điều chế bằng cách thấm coban và tương tự trên chất mang oxit phức hợp chứa 80 đến 99% khối lượng nhôm oxit và 1 đến 20% khối lượng zeolit HY, trong đó dựa trên tổng khối lượng của chất xúc tác, và được tính theo hàm lượng oxit, chất xúc tác chứa 3 đến 6% khối lượng coban, 16 đến 24% khối lượng molypden và 0,8 đến 4,5% khối lượng phospho, chất xúc tác có diện tích bề mặt riêng từ 210 đến 280m²/g, thể tích lỗ rỗng từ 0,3 đến 0,6ml/g, đường kính lỗ rỗng trung bình trong phân bố lỗ rỗng từ 75 đến 95 Å, và thể tích lỗ rỗng đối với các lỗ rỗng trong khoảng ±15 Å từ đường kính lỗ rỗng trung bình tối thiểu là 75% tổng thể tích lỗ rỗng, và zeolit HY có (a) SiO₂/Al₂O₃ (tỷ lệ mol) nằm trong khoảng từ 3 đến 10, (b) hằng số mạng tinh thể nằm trong khoảng từ 2,435 đến 2,465nm, (c) tỷ lệ mol của Al trong khung zeolit so với tổng hàm lượng Al nằm trong khoảng từ 0,2 đến 0,9 và (d) đường kính mầm tinh thể nằm trong khoảng từ 30 đến 100nm.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chất xúc tác khử lưu huỳnh bằng hydro dùng cho dầu hydrocacbon, và cụ thể hơn, đề cập đến chất xúc tác khử lưu huỳnh bằng hydro có hoạt tính tuyệt vời mà có thể giảm hàm lượng lưu huỳnh trong dầu hydrocacbon như dầu hỏa, dầu diesel hoặc dầu diesel chân không trong các điều kiện tương đối nhẹ và trong khoảng thời gian dài.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các thành phần dầu hydrocacbon được thu bằng cách chưng cất và crackinh dầu thô thường chứa các hợp chất lưu huỳnh, và khi các dầu này được dùng làm nhiên liệu, các chất gây ô nhiễm không khí như các oxit lưu huỳnh hình thành từ các hợp chất lưu huỳnh này được thải vào không khí. Tuy nhiên, sự nhận thức về các vấn đề môi trường được tăng lên gần đây có nghĩa là các giới hạn về sự ô nhiễm không khí đã ngày càng trở nên khắt khe, và các sự giảm bớt về hàm lượng lưu huỳnh của các dầu nhiên liệu được coi là rất được mong muốn.

Công nghệ để giảm lượng các hợp chất lưu huỳnh được chứa trong loại dầu nhiên liệu này thông thường bao gồm dùng chất xúc tác có hoạt tính khử lưu huỳnh để đưa dầu hydrocacbon nguyên liệu đi xử lý khử lưu huỳnh bằng hydro trong thiết bị khử lưu huỳnh bằng khí hydro, và tất cả các loại chất xúc tác khử lưu huỳnh bằng hydro đã được đề xuất. Ví dụ, các chất xúc tác được điều chế bằng cách thấm thành phần kim loại có hoạt tính hydro hóa như molybden, tungsten, coban hoặc niken trên chất mang oxit vô cơ như nhôm oxit được dùng rộng rãi làm các chất xúc tác khử lưu huỳnh bằng hydro, và để nâng cao hơn hiệu suất của các chất xúc tác này, các nghiên cứu đã được tiến hành nhằm cải thiện chất mang, khảo sát các thành phần kim loại, và cải thiện phương pháp được dùng để thấm các thành phần kim loại trên chất mang (ví dụ, xem Đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản chưa thẩm định, số công bố lần đầu 2000-342976).

Các mức khử lưu huỳnh thông thường (hàm lượng lưu huỳnh trong dầu sản phẩm từ 0,2 đến 0,05% khối lượng) có thể đạt được tương đối dễ dàng bằng cách

dùng công nghệ khử lưu huỳnh hiện nay, nhưng việc thực hiện khử lưu huỳnh đến khi hàm lượng lưu huỳnh thậm chí thấp hơn được thu (hàm lượng lưu huỳnh trong dầu sản phẩm từ 0,04% khối lượng hoặc thấp hơn) trở nên cực kỳ khó. Điều này là do trong các hợp chất lưu huỳnh chịu lửa như 4-metyldibenzothiophen (4-MDBT) và 4,6-dimetyldibenzothiophen (4,6-DMDBT), vị trí của (các) nhóm thế alkyl gần với nguyên tử lưu huỳnh, và do đó (các) nhóm thế alkyl gây ra cản trở không gian khi phân tử lưu huỳnh cố gắng tiếp xúc vị trí hoạt động khử lưu huỳnh của chất xúc tác, làm cho việc khử lưu huỳnh các loại hợp chất này cực kỳ khó.

Trong các hoàn cảnh này, việc phát triển công nghệ khử lưu huỳnh bằng hydro cho phép loại bỏ các hợp chất lưu huỳnh chịu lửa trong dầu diesel ngày càng trở nên quan trọng. Thông thường, để tăng tỷ lệ hàm lượng lưu huỳnh được loại bỏ khỏi dầu diesel, các điều kiện hoạt động để khử lưu huỳnh bằng hydro như nhiệt độ phản ứng và tốc độ dòng chảy trong không gian mỗi giờ đã được yêu cầu làm cho khắt khe hơn. Tuy nhiên, khi nhiệt độ phản ứng được tăng, than cốc có xu hướng lắng đọng trên chất xúc tác, có nghĩa là hoạt tính của chất xúc tác giảm nhanh chóng, nhưng ngược lại khi tốc độ dòng chảy trong không gian mỗi giờ được giảm, dù hiệu suất khử lưu huỳnh được cải thiện, thì hiệu quả của quá trình tinh lọc có xu hướng giảm, có nghĩa là công suất của thiết bị khử lưu huỳnh bằng hydro phải được tăng lên. Hơn nữa, các loại các điều kiện hoạt động khắt khe này có xu hướng còn có các ảnh hưởng xấu trên các đặc tính của dầu sản phẩm như màu sản phẩm và độ ổn định bảo quản. Do đó, phương pháp tối ưu để thực hiện khử lưu huỳnh dầu diesel trong các điều kiện tương đối nhẹ, mà không yêu cầu các điều kiện hoạt động khắt khe được nêu trên, là sự phát triển chất xúc tác có hoạt tính khử lưu huỳnh cao rõ rệt.

Mặt khác, tùy thuộc vào mục đích sử dụng của dầu hỏa hoặc dầu diesel, chất xúc tác mà có hoạt tính khử lưu huỳnh đủ để đảm bảo tỷ lệ khử lưu huỳnh được quy định, và còn có khả năng được dùng trong thời gian dài, cụ thể là chất xúc tác có tuổi thọ được kéo dài, có thể đôi khi được yêu cầu. Hơn nữa, nếu chất xúc tác như vậy có thể được dùng để thực hiện khử lưu huỳnh dầu hỏa, dầu

điezen, và ngay cả dầu điezen chân không, thì việc quản lý chất xúc tác và thiết bị khử lưu huỳnh bằng hydro có thể được thực hiện hiệu quả hơn.

Sáng chế nhằm mục đích đề xuất chất xúc tác mà có hoạt tính khử lưu huỳnh mong muốn, có tuổi thọ cao, và có khả năng xử lý bằng hydro nhiều loại dầu hydrocacbon từ dầu mỏ đến dầu điezen chân không trong các điều kiện hoạt động tương đối nhẹ.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Trong các bối cảnh nêu trên và theo kết quả của nghiên cứu chuyên sâu, các tác giả sáng chế của sáng chế này đã phát hiện ra rằng, trong khi các nghiên cứu về các zeolit phức hợp có các đặc tính vật lý khác nhau với chất mang nền nhôm oxit và sau đó thực hiện các phản ứng khử lưu huỳnh bằng hydro, trong số nhiều zeolit khác nhau, bằng cách dùng zeolit HY có các đặc tính vật lý cụ thể, các phản ứng khử lưu huỳnh bằng hydro của các dầu hydrocacbon khác nhau bao gồm dầu hỏa, dầu điezen và dầu điezen nặng được tiến hành hiệu quả hơn khi các zeolit khác được dùng. Kết quả của việc thực hiện nghiên cứu thêm dựa trên phát hiện này là, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng bằng cách tạo phức zeolit HY có các đặc tính vật lý cụ thể với chất mang có nền nhôm oxit, và điều chỉnh các đặc tính vật lý của chất xúc tác như đường kính lỗ rỗng trung bình, người ta có khả năng đạt được mục đích nêu trên, nhờ đó hoàn thành sáng chế.

Nói cách khác, khía cạnh thứ nhất của sáng chế là chất xúc tác khử lưu huỳnh bằng hydro dùng cho dầu hydrocacbon, chất xúc tác được điều chế bằng cách thấm coban, molypden và phospho trên chất mang oxit phức hợp chứa 80 đến 99% khối lượng nhôm oxit và 1 đến 20% khối lượng zeolit HY, trong đó dựa trên tổng khối lượng chất xúc tác, và được tính theo hàm lượng oxit, chất xúc tác chứa 3 đến 6% khối lượng coban, 16 đến 24% khối lượng molypden và 0,8 đến 4,5% khối lượng phospho, chất xúc tác có diện tích bề mặt riêng được đo bằng phương pháp hấp phụ nitơ từ 210 đến 280 m²/g, thể tích lỗ rỗng được đo bằng phương pháp xâm nhập thủy ngân từ 0,3 đến 0,6 ml/g, đường kính lỗ rỗng trung bình trong phân bố lỗ rỗng được đo bằng phương pháp xâm nhập thủy ngân từ 75

đến 95 Å, và thể tích lỗ rỗng đối với các lỗ rỗng trong khoảng ± 15 Å từ đường kính lỗ rỗng trung bình tối thiểu là 75% tổng thể tích lỗ rỗng, và zeolit HY có:

- (a) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (tỷ lệ mol) nằm trong khoảng từ 3 đến 10,
- (b) hằng số mạng tinh thể nằm trong khoảng từ 2,435 đến 2,465 nm,
- (c) tỷ lệ mol của Al trong khung zeolit so với tổng hàm lượng Al nằm trong khoảng từ 0,2 đến 0,9, và
- (d) đường kính mầm tinh thể nằm trong khoảng từ 30 đến 100 nm.

Chất xúc tác khử lưu huỳnh bằng hydro dùng cho dầu hydrocacbon theo sáng chế có hoạt tính khử lưu huỳnh cao, và do đó hàm lượng lưu huỳnh trong thành phần dầu diesel có thể được giảm đột ngột.

Hơn nữa, chất xúc tác khử lưu huỳnh bằng hydro dùng cho dầu hydrocacbon theo sáng chế có thể được dùng trong các điều kiện phản ứng mà cơ bản giống như, hoặc thậm chí nhẹ hơn, các điều kiện được dùng trong các quá trình xử lý hydro thông thường, và do đó chất xúc tác có thể được dùng để thay thế các chất xúc tác khử lưu huỳnh bằng hydro thông thường mà không yêu cầu các sự cải tiến đáng kể đối với thiết bị khử lưu huỳnh bằng hydro thông thường.

Hơn nữa, bằng cách dùng chất xúc tác khử lưu huỳnh bằng hydro dùng cho dầu hydrocacbon theo sáng chế, dầu gốc diesel với hàm lượng lưu huỳnh thấp có thể được tạo ra tương đối dễ dàng.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Fig.1 là biểu đồ minh họa, đối với các chất xúc tác từ A đến D và chất xúc tác X, sự tương quan giữa đường kính mầm tinh thể (nm) của zeolit được chứa trong chất xúc tác, và hằng số tỷ lệ phản ứng khử lưu huỳnh (Ks).

Mô tả chi tiết sáng chế

Chất xúc tác khử lưu huỳnh bằng hydro dùng cho dầu hydrocacbon theo sáng chế (sau đây còn gọi là "chất xúc tác theo sáng chế") là chất xúc tác được điều chế bằng cách thấm coban, molybden và phospho trên chất mang oxit phức hợp chứa nhôm oxit và zeolit HY có các đặc tính vật lý cụ thể, trong đó diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ rỗng và đường kính lỗ rỗng trung bình của chất xúc tác thỏa mãn các khoảng cụ thể. Bằng cách dùng chất mang nhôm oxit chứa zeolit

HY có các đặc tính vật lý cụ thể, và điều chỉnh các đặc tính vật lý của chất xúc tác như diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ rỗng và đường kính lỗ rỗng trung bình để chúng thỏa mãn các khoảng cụ thể, chất xúc tác khử lưu huỳnh bằng hydro tuổi thọ cao có thể được thu mà có thể thực hiện sự xử lý hydro với tỷ lệ khử lưu huỳnh thỏa mãn ngay cả trong các điều kiện khử lưu huỳnh tương đối nhẹ.

Zeolit HY

Zeolit HY được dùng trong chất xúc tác theo sáng chế có các đặc tính vật lý (a) đến (d) dưới đây:

- (a) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (tỷ lệ mol) nằm trong khoảng từ 3 đến 10,
- (b) hằng số mạng tinh thể nằm trong khoảng từ 2,435 đến 2,465 nm,
- (c) tỷ lệ mol của Al trong khung zeolit so với tổng hàm lượng Al nằm trong khoảng từ 0,2 đến 0,9, và
- (d) đường kính mầm tinh thể nằm trong khoảng từ 30 đến 100 nm.

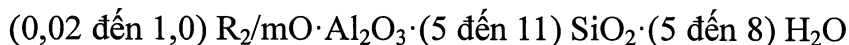
(a) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Tỷ lệ mol)

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (tỷ lệ mol) có thể được đo bằng phép phân tích thành phần hóa học sử dụng phương pháp phân tích ICP.

Mật độ khối $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (tỷ lệ mol) của zeolit HY được dùng trong chất xúc tác theo sáng chế, được xác định bởi phép phân tích thành phần hóa học, nằm trong khoảng từ 3 đến 10, và tốt hơn là từ 5 đến 8, Bằng cách đảm bảo rằng $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (tỷ lệ mol) tối thiểu là 3, lượng các vị trí hoạt động thỏa mãn có thể được đảm bảo, cho phép sự đồng phân hóa các nhóm alkyl của các vật liệu mà khó khử lưu huỳnh, và sự hydro hóa các vòng benzen được tiến hành một cách thỏa mãn. Hơn nữa, bằng cách đảm bảo rằng $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (tỷ lệ mol) không lớn hơn 10, sự crackinh nguyên liệu (dầu hydrocacbon) rất ít có khả năng xảy ra, cho phép bất kỳ sự giảm giá trị nào về chất lỏng sinh ra được ngăn chặn.

Zeolit HY được dùng trong sáng chế về cơ bản có cấu trúc tinh thể giống như faujasit xuất hiện tự nhiên, và có thành phần được thể hiện dưới đây theo dạng oxit.

Công thức hóa học 1



trong đó R đại diện cho Na, K và các ion kim loại kiềm và các ion kim loại kiềm thổ khác, và m đại diện cho hóa trị nguyên tử của R.

(b) Hằng số mạng tinh thể

Hằng số mạng tinh thể (kích thước mạng đơn vị) của zeolit HY có thể được đo bằng thiết bị nhiễu xạ tia X (XRD). Trong bản mô tả này, "hằng số mạng tinh thể của zeolit HY" đề cập đến kích thước của đơn vị riêng lẻ mà cấu tạo nên zeolit HY.

Hằng số mạng tinh thể của zeolit HY được dùng trong sáng chế nằm trong khoảng từ 2,435 đến 2,465 nm, và tốt hơn là từ 2,440 đến 2,460 nm. Với điều kiện là hằng số mạng tinh thể tối thiểu là 2,435 nm, số lượng Al (số lượng các nguyên tử Al) phù hợp để đẩy mạnh sự đồng phân hóa các nhóm alkyl của các vật liệu mà khó khử lưu huỳnh, và sự hydro hóa các vòng benzen, nhưng ngược lại với điều kiện là hằng số mạng tinh thể không lớn hơn 2,465 nm, sự crackinh nguyên liệu ở các vị trí axit được ngăn chặn, và sự lắng đọng than cốc, là một trong những nguyên nhân chính của sự khử hoạt tính chất xúc tác, có thể được hạn chế.

(c) Tỷ lệ mol của Al trong khung Zeolit so với Tổng hàm lượng Al

Số lượng mol của các nguyên tử nhôm trong khung zeolit so với tổng số lượng mol của các nguyên tử nhôm trong zeolit có thể được tính từ tỷ lệ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ được xác định bởi phép phân tích thành phần hóa học và hằng số mạng tinh thể, bằng cách dùng các công thức (A) đến (D) dưới đây. Công thức (A) sử dụng công thức được bộc lộ bởi H.K. Beyer et al. in J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1, (81), 2899 (1985).

$$\text{Công thức (A): } N_{\text{Al}} = (a_0 - 2,425) / 0,000868$$

Trong công thức (A), a_0 đại diện cho hằng số mạng tinh thể (nm), N_{Al} đại diện cho số lượng các nguyên tử Al trên một mạng đơn vị, 2,425 là hằng số mạng tinh thể khi tất cả các nguyên tử Al trong khung mạng đơn vị được loại bỏ ra ngoài khung, và 0,000868 là giá trị được tính được xác định bởi thí nghiệm, và đại diện cho gradien khi a_0 và N_{Al} có tương quan với nhau bằng cách dùng phương trình tuyến tính ($a_0 = 0,000868N_{\text{Al}} + 2,425$).

Công thức (B): [công thức tính (Si/Al)] = $(192 - N_{Al}) / N_{Al}$

Trong công thức (B), 192 đại diện cho số lượng nguyên tử (Si+Al) trên một hằng số mạng tinh thể của Y zeolit.

Công thức (C): [giá trị phân tích thành phần hóa học (Si/Al)] = $[SiO_2/Al_2O_3 \text{ (tỷ lệ mol)}]/2$

Công thức (D): [Al trong khung zeolit] / [tổng Al] = [giá trị phân tích thành phần hóa học (Si/Al)] / [công thức tính (Si/Al)]

Tỷ lệ mol của các nguyên tử nhôm trong khung zeolit so với tổng số lượng các nguyên tử nhôm trong zeolit HY được dùng trong sáng chế (cụ thể là, [Al trong khung zeolit] / [tổng Al]) nằm trong khoảng từ 0,2 đến 0,9, và tốt hơn là từ 0,4 đến 0,7. Khi tỷ lệ mol của [Al trong khung zeolit] / [tổng Al] nằm trong khoảng nêu trên, các vị trí axit có thể được hình thành để thực hiện sự đồng phân hóa và sự hydrô hóa một cách thích hợp, và nhờ đó có thể đạt được hoạt tính khử lưu huỳnh mong muốn.

(d) Đường kính mầm tinh thể

Trong chất xúc tác theo sáng chế, đường kính mầm tinh thể của zeolit HY được dùng có thể được đo bằng cách sử dụng thiết bị nhiễu xạ tia X, và được xác định bởi trình tự từ (1) đến (4) được mô tả dưới đây.

(1) Các đỉnh nhiễu xạ đối với zeolit được tính bằng cách sử dụng thiết bị nhiễu xạ tia X.

(2) Các đỉnh tương ứng với mặt phẳng (533), mặt phẳng (642) và mặt phẳng (555) được dùng để tính toán độ rộng ở nửa cực đại đối với mỗi mặt phẳng.

(3) Đối với mỗi mặt phẳng (533), mặt phẳng (642) và mặt phẳng (555), giá trị của toàn độ rộng ở nửa cực đại được đặt vào công thức Scherrer (công thức (E) dưới đây) để xác định kích thước của mỗi mặt phẳng.

(4) Đường kính mầm tinh thể zeolit được xác định bằng giá trị trung bình của các kích thước ba mặt phẳng được xác định ở (3).

Công thức (E): $D = K\lambda / \beta \cos\theta$

Trong công thức (E), D đại diện cho đường kính mầm tinh thể zeolit (Å), K đại diện cho hằng số Scherrer, λ đại diện cho chiều dài bước sóng tia X (nm), β đại diện cho toàn độ rộng ở nửa cực đại (rad), và θ đại diện cho góc nhiễu xạ ($^{\circ}$).

Đường kính mầm tinh thể đối với zeolit HY được dùng trong sáng chế, được xác định bằng cách dùng công thức trên đây (E), nằm trong khoảng từ 30 đến 100 nm, và tốt hơn là từ 45 đến 95 nm. Bằng cách đảm bảo rằng đường kính mầm tinh thể zeolit thỏa mãn khoảng này, không có tổn thất về chức năng của chất xúc tác trong việc đẩy mạnh sự đồng phân hóa và sự hydrô hóa, sự lắng đọng than cốc, là một trong các nguyên nhân chính làm giảm hoạt tính xúc tác, có thể bị hạn chế, và sự giảm bất kỳ về chất lỏng sinh ra được gây ra bởi các phản ứng crackinh có thể bị hạn chế.

Chất mang oxit phức hợp

Trong chất xúc tác theo sáng chế, oxit vô cơ chứa nhôm oxit làm thành phần chính và còn chứa zeolit HY đã nêu ở trên được dùng làm chất mang. Cụ thể, chất xúc tác theo sáng chế được điều chế bằng cách thấm coban (Co), molybden (Mo) và phospho (P) trên chất mang oxit phức hợp chứa, 80 đến 99% khối lượng nhôm oxit và 1 đến 20% khối lượng zeolit HY so với tổng khối lượng chất mang, làm các thành phần cơ bản.

Lượng zeolit HY trong chất mang oxit phức hợp, so với tổng khối lượng chất mang, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2 đến 10% khối lượng, và tốt hơn nữa là từ 4 đến 8% khối lượng. Nếu lượng zeolit HY hoặc quá nhỏ hoặc quá lớn, thì việc ép chất xúc tác có xu hướng trở nên khó. Hơn nữa, nếu lượng quá nhỏ, thì sự hình thành các vị trí axit Bronsted hoặc các vị trí axit Lewis mà có chức năng như các vị trí axit trên chất xúc tác có thể không thỏa mãn, nhưng ngược lại nếu lượng quá lớn, có khả năng sự khuếch tán tốt hơn của Mo có thể bị hạn chế.

Nhôm oxit được dùng trong chất mang của chất xúc tác theo sáng chế có thể là dạng bất kỳ trong các dạng khác nhau của nhôm oxit như α -nhôm oxit, β -nhôm oxit, γ -nhôm oxit hoặc δ -nhôm oxit, nhưng nhôm oxit xốp có diện tích bề mặt riêng lớn được ưu tiên, và γ -nhôm oxit đặc biệt phù hợp. Độ tinh khiết của nhôm oxit tối thiểu thường là xấp xỉ 98% khối lượng, và tốt hơn là 99% khối

lượng hoặc cao hơn. Các ví dụ về các tạp chất mà có thể có trong nhôm oxit bao gồm SO_4^{2-} , Cl^- , Fe_2O_3 và Na_2O , nhưng các lượng của các tạp chất này tốt hơn là càng nhỏ càng tốt. Cụ thể, tổng lượng tất cả các tạp chất thường không lớn hơn 2% khối lượng, và tốt hơn là 1% khối lượng hoặc thấp hơn. Về các tạp chất riêng, lượng SO_4^{2-} tốt hơn là thấp hơn 1,5% khối lượng, và các lượng Cl^- , Fe_2O_3 và Na_2O tốt hơn là thấp hơn 0,1% khối lượng.

Không có các giới hạn cụ thể về diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ rỗng hoặc đường kính lỗ rỗng trung bình của chất mang nhôm oxit chứa zeolit HY đã nêu ở trên (chất mang oxit phức hợp), nhưng để điều chế chất xúc tác có hoạt tính khử lưu huỳnh bằng hydro mạnh đối với các dầu diesel, diện tích bề mặt riêng thông thường nằm trong khoảng từ xấp xỉ 240 đến 500 m^2/g , và tốt hơn là từ xấp xỉ 300 đến 450 m^2/g , thể tích lỗ rỗng thông thường nằm trong khoảng từ xấp xỉ 0,55 đến 0,9 ml/g , và tốt hơn là từ xấp xỉ 0,65 đến 0,8 ml/g , và đường kính lỗ rỗng trung bình thường nằm trong khoảng từ xấp xỉ 60 đến 120 Å, và tốt hơn là từ xấp xỉ 65 đến 90 Å.

Trong chất mang oxit phức hợp, bằng cách đảm bảo rằng diện tích bề mặt riêng tối thiểu là khoảng 240 m^2/g , độ phân tán của các kim loại hoạt động được cải thiện, và chất xúc tác có hoạt tính khử lưu huỳnh cao được thu. Hơn nữa, nếu đường kính lỗ rỗng của chất xúc tác quá nhỏ, thì sự khuếch tán các hợp chất lưu huỳnh vào các lỗ rỗng chất xúc tác có xu hướng không thỏa mãn, mà có thể dẫn đến sự giảm hoạt tính khử lưu huỳnh, nhưng bằng cách đảm bảo rằng diện tích bề mặt riêng không lớn hơn xấp xỉ 500 m^2/g , đường kính lỗ rỗng của chất mang có thể được ngăn không trở nên rất nhỏ, có nghĩa là đường kính lỗ rỗng của chất xúc tác cũng không trở nên quá nhỏ.

Trong chất mang oxit phức hợp, nếu lượng môi trường dung môi mà thấm vào thể tích lỗ rỗng là quá nhỏ, thì độ tan của các hợp chất kim loại hoạt động có thể giảm và độ phân tán của các kim loại hoạt động giảm, dẫn đến hoạt tính chất xúc tác thấp. Bằng cách đảm bảo rằng thể tích lỗ rỗng xấp xỉ 0,55 ml/g hoặc lớn hơn, lượng dung môi thỏa mãn có khả năng được đưa vào thể tích lỗ rỗng khi chất xúc tác được điều chế bằng phương pháp thấm thông thường. Hơn nữa,

phương pháp có thể được dùng trong đó lượng lớn axit như axit nitric được bổ sung để cải thiện độ tan của các hợp chất kim loại hoạt động, nhưng nếu lượng được bổ sung axit quá lớn, thì diện tích bề mặt riêng của chất mang có thể đôi khi giảm rõ rệt, dẫn đến hiệu suất khử lưu huỳnh giảm. Bằng cách đảm bảo rằng thể tích lỗ rỗng của chất mang oxit phức hợp không lớn hơn khoảng 0,9 ml/g, chất xúc tác có thể được thu mà có diện tích bề mặt riêng thỏa mãn, và thể hiện độ phân tán các kim loại hoạt động tốt và hoạt tính khử lưu huỳnh cao.

Hơn nữa, nếu đường kính lỗ rỗng của chất xúc tác nhỏ, thì có khả năng là sự khuếch tán các hợp chất lưu huỳnh vào các lỗ rỗng chất xúc tác có thể không đủ, dẫn đến sự giảm hoạt tính khử lưu huỳnh. Bằng cách đảm bảo rằng đường kính lỗ rỗng của chất mang oxit phức hợp tối thiểu là xấp xỉ 60 Å, việc thấm các kim loại hoạt động mang lại chất xúc tác mà có đường kính lỗ rỗng lớn thỏa mãn. Mặt khác, nếu diện tích bề mặt riêng của chất xúc tác quá nhỏ, thì có khả năng là độ phân tán của các kim loại hoạt động có thể được giảm, dẫn đến sự giảm hoạt tính khử lưu huỳnh. Bằng cách đảm bảo rằng đường kính lỗ rỗng của chất mang oxit phức hợp không lớn hơn xấp xỉ 120 Å, chất xúc tác có diện tích bề mặt riêng thỏa mãn có thể được thu.

Ngoài nhôm oxit và zeolit HY, chất mang oxit phức hợp có thể còn bao gồm các oxit vô cơ khác như bo oxit, silic oxit, nhôm oxit - silic oxit, titan oxit và ziriconi oxit, với điều kiện là các đặc tính vật lý của chất mang và các đặc tính vật lý của chất xúc tác thỏa mãn các khoảng quy định được đề cập trên đây.

Chất xúc tác khử lưu huỳnh bằng hydro dùng cho dầu hydrocacbon

Các ví dụ về hợp chất Co được thấm trên chất mang oxit phức hợp bao gồm muối cacbonat, muối axetat, muối nitrat, muối sulfat và oxit, và trong số này, muối cacbonat và muối axetat được ưu tiên, và muối cacbonat đặc biệt được mong muốn.

Các ví dụ về hợp chất Mo được thấm trên chất mang oxit phức hợp bao gồm molybden trioxit, axit phosphomolybdic, amoni molybdat và axit molybdic, và trong số này, axit phosphomolybdic và molybden trioxit được ưu tiên.

Trong các trường hợp mà hợp chất như axit phosphomolypdic chứa phospho (hợp chất phospho) được dùng làm hợp chất Co hoặc hợp chất Mo, phospho có nguồn gốc từ hợp chất chứa phospho này có thể có chức năng như phospho được thêm trên chất mang oxit phức hợp. Hơn nữa, trong các trường hợp mà hợp chất phospho không được dùng làm hợp chất Co hoặc hợp chất Mo, hoặc các trường hợp mà phospho có nguồn gốc chỉ từ hợp chất chứa phospho như vậy không đủ để thỏa mãn lượng phospho được quy định, thì nguồn phospho khác được dùng. Các ví dụ về nguồn phospho khác này bao gồm các axit phosphoric khác nhau, và cụ thể là axit octophosphoric, axit metaphosphoric, axit pyrophosphoric, axit triphosphoric, axit tetraphosphoric và axit polyphosphoric. Trong số này, axit octophosphoric đặc biệt được mong muốn.

Trong số các thành phần hoạt tính này, hàm lượng Co, so với tổng khối lượng của chất xúc tác và được tính theo oxit, nằm trong khoảng từ 3 đến 6% khối lượng, và tốt hơn là từ xấp xỉ 3,5 đến 6% khối lượng. Nếu hàm lượng Co quá nhỏ, thì có khả năng là số lượng các vị trí hoạt động có thể quy cho Co có thể không đủ, nhưng ngược lại nếu hàm lượng Co quá lớn, thì không những tập hợp của hợp chất Co có thể gây ra sự giảm độ phân tán của các kim loại hoạt động, mà còn loại tiền chất không có hoạt tính Co_3O_4 (mà tồn tại như Co_9S_8 sau quá trình tiền lưu hóa chất xúc tác và trong khi xử lý hydro) và loại spinen Co mà đã được kết hợp trong mạng chất mang có xu hướng được tạo ra, có thể gây sự giảm hoạt tính xúc tác. Bằng cách đảm bảo rằng hàm lượng Co thỏa mãn khoảng giá trị trên, chất xúc tác có hoạt tính khử lưu huỳnh cao có thể được thu mà có số lượng thỏa mãn các vị trí hoạt động có thể quy cho Co, thể hiện độ phân tán Co, và chứa lượng rất nhỏ các hợp chất Co không có hoạt tính.

Hàm lượng Mo, so với tổng khối lượng của chất xúc tác và được tính theo oxit, nằm trong khoảng từ 16 đến 24% khối lượng, và tốt hơn là từ xấp xỉ 18 đến 22% khối lượng. Nếu hàm lượng Mo quá nhỏ, thì có khả năng là lượng Mo có thể không đủ để đạt được các hiệu quả có thể quy cho Mo. Ngược lại, nếu hàm lượng Mo quá lớn, thì không những tập hợp của Mo có thể gây ra sự giảm độ phân tán của các kim loại hoạt động, mà còn vì giới hạn về lượng các kim loại hoạt động

mà có thể được phân tán hiệu quả bị vượt quá, và diện tích bề mặt riêng của chất xúc tác có xu hướng giảm đáng kể, nên không có sự cải thiện thêm có thể được mong đợi về hoạt tính xúc tác. Bằng cách đảm bảo rằng hàm lượng Mo thỏa mãn khoảng giá trị trên, chất xúc tác có hoạt tính khử lưu huỳnh cao có thể được thu mà có hiệu quả thỏa mãn có thể quy cho Mo, thể hiện độ phân tán Mo tốt, và có diện tích bề mặt chất xúc tác thỏa mãn.

Phospho được bổ sung làm thành phần để cải thiện chất lượng của các vị trí hoạt động nhằm cải thiện hoạt tính khử lưu huỳnh trên một trọng lượng đơn vị của các kim loại hoạt động, và có vai trò tạo nên chính xác pha Co-Mo-S hoạt tính cao (vị trí hoạt động khử lưu huỳnh). Nói cách khác, phospho có tác dụng cải thiện tính axit của chất xúc tác, và khi chất xúc tác thể hiện giá trị có lợi đối với tính axit, độ phân tán của các thành phần hoạt tính được cải thiện, lượng các vị trí axit trên chất mang đạt đến giá trị tối ưu, và sự hấp phụ của các hợp chất lưu huỳnh được đẩy mạnh, nhờ đó cải thiện hợp chất lưu huỳnh hydrohoạt tính khử lưu huỳnh.

Hàm lượng phospho, so với tổng khối lượng của chất xúc tác và được tính theo oxit, nằm trong khoảng từ 0,8 đến 4,5% khối lượng, và tốt hơn là từ xấp xỉ 1,0 đến 4% khối lượng. Nếu hàm lượng phospho quá nhỏ, thì các tác dụng của việc bổ sung phospho đã nêu ở trên không được thực hiện một cách thỏa mãn, và có khả năng là hàm lượng lưu huỳnh trong thành phần dầu diesel có thể không thể được loại bỏ hiệu quả. Ngược lại, nếu hàm lượng phospho quá lớn, thì các tác dụng của phospho đã nêu ở trên trở nên được bão hòa, và diện tích bề mặt và thể tích lỗ rỗng của chất xúc tác có xu hướng giảm, dẫn đến sự giảm hoạt tính khử lưu huỳnh. Bằng cách đảm bảo rằng hàm lượng phospho thỏa mãn khoảng giá trị trên, các tác dụng của phospho đã nêu ở trên có thể được thực hiện một cách thỏa mãn, trong khi ngăn chặn sự suy giảm bất kỳ về diện tích bề mặt hoặc thể tích lỗ rỗng của chất xúc tác.

Trong các khoảng giá trị trên đối với các lượng của các thành phần Co, Mo và phospho, tỷ lệ khối lượng tối ưu giữa các kim loại hoạt động Co và Mo, được báo cáo bằng giá trị của $[CoO]/[CoO+MoO_3]$, tốt hơn là trong khoảng từ xấp xỉ

0,12 đến 0,24, và tỷ lệ khối lượng tối ưu giữa kim loại hoạt động Mo và phospho mà có chức năng như thành phần để cải thiện tính axit của chất xúc tác, được báo cáo bằng giá trị của $[P_2O_5]/[MoO_3]$, tốt hơn là trong khoảng từ xấp xỉ 0,05 đến 0,25.

Nếu tỷ lệ khối lượng giữa Co và Mo như được biểu thị bởi giá trị của $[CoO]/[CoO+MoO_3]$ là quá nhỏ, thì được cho rằng pha Co-Mo-S mà được coi là tương ứng với vị trí hoạt động khử lưu huỳnh có thể không được tạo ra một cách thỏa mãn, có nghĩa là không có sự cải thiện về hoạt tính khử lưu huỳnh. Ngược lại, nếu giá trị trên quá lớn, thì có khả năng là loại Co bị hao phí mà không góp phần vào hoạt tính xúc tác (như loại Co_9S_8 và loại spinen Co mà đã được kết hợp trong mạng chất mang) có thể được tạo ra, dẫn đến sự giảm hoạt tính xúc tác. Bằng cách đảm bảo rằng tỷ lệ khối lượng giữa Co và Mo, được báo cáo bằng giá trị trên đây, nằm trong khoảng từ xấp xỉ 0,12 đến 0,24, pha Co-Mo-S có thể được tạo ra một cách thỏa mãn trong khi ngăn chặn sự tạo ra bất kỳ của dạng Co không có hoạt tính, có nghĩa là chất xúc tác có hoạt tính khử lưu huỳnh cao có thể được thu.

Nếu tỷ lệ khối lượng giữa phospho và Mo như được biểu thị bởi giá trị của $[P_2O_5]/[MoO_3]$ quá nhỏ, thì việc trộn đều Co và Mo trở nên khó, làm cho khó hơn để thu được các vị trí hoạt động khử lưu huỳnh Co-Mo-S, và dẫn đến chất xúc tác có hoạt tính thấp hơn. Ngược lại, nếu giá trị trên đây quá lớn, thì điều này có thể gây ra các sự giảm về diện tích bề mặt và thể tích lỗ rỗng của chất xúc tác, mà không những dẫn đến sự giảm của hoạt tính xúc tác, mà còn làm tăng độ axit, mà có thể gây ra sự lắng đọng than cốc, và tăng khả năng khử hoạt tính trong hoạt tính xúc tác. Bằng cách đảm bảo rằng tỷ lệ khối lượng giữa phospho và Mo, được báo cáo như giá trị trên đây, nằm trong khoảng từ xấp xỉ 0,05 đến 0,25, pha Co-Mo-S có thể được tạo ra một cách thỏa mãn trong khi ngăn chặn sự giảm bất kỳ về diện tích bề mặt hoặc thể tích lỗ rỗng của chất xúc tác và còn ngăn chặn sự lắng đọng than cốc, có nghĩa là chất xúc tác có hoạt tính khử lưu huỳnh cao có thể được thu.

Chất xúc tác theo sáng chế có thể được điều chế bằng cách trước tiên tạo phức zeolit HY đã nêu ở trên với nhôm oxit, và sau đó thẩm chất mang oxit phức hợp thu được theo cách đó với dung dịch được điều chế bằng cách hòa tan các hợp chất của các thành phần khác nhau được nêu trên trong dung môi như nước hoặc axit.

Các ví dụ về phương pháp được dùng để tạo phức nhôm oxit và zeolit HY bao gồm phương pháp đồng kết tủa và phương pháp nhào trộn.

Phương pháp được dùng để thẩm chất mang oxit phức hợp với Co, Mo và các thành phần phospho tốt hơn là phương pháp thẩm một bước trong đó chất mang được thẩm đồng thời với tất cả các thành phần này. Lý do của sự ưu tiên này là phương pháp thẩm một bước được coi là có lợi hơn từ góc độ của các đặc tính chất xúc tác như số lượng các vị trí hoạt động khử lưu huỳnh, tính axit và lỗ rỗng các đặc tính, và còn từ góc độ hoạt động. Nói cách khác, trong phương pháp thẩm một bước, bởi vì Co và Mo được trộn đều với nhau và được kết hợp trong chất mang, số lượng pha Co-Mo-S mà đại diện cho các vị trí hoạt động khử lưu huỳnh có thể được tăng đáng kể. Tại thời điểm này, nếu thành phần phospho cũng có trong dung dịch thẩm, thì việc trộn đều Co và Mo được tăng tốc. Ngược lại, trong phương pháp thẩm trong đó Co và Mo được thẩm thông qua quy trình hai bước, người ta cho rằng việc trộn Co và Mo có thể đôi khi không tiến hành một cách thỏa mãn, làm cho sự hình thành pha Co-Mo-S của các vị trí hoạt động khử lưu huỳnh khó hơn. Ví dụ, tiền chất không có hoạt tính Co_3O_4 đã nêu ở trên, và loại spinen Co mà đã được kết hợp trong mạng chất mang nhưng không góp phần vào hoạt tính xúc tác có xu hướng được tạo nên.

Một phương pháp cụ thể để thẩm Co và Mo trên chất mang được mô tả dưới đây.

Trước tiên, dung dịch chứa Co, Mo và các hợp chất phospho (khi hợp chất Mo chứa phospho, hợp chất phospho không cần nhất thiết được bổ sung, nhưng có thể vẫn được bổ sung lượng thích hợp) được điều chế. Trong khi điều chế dung dịch, việc làm nóng (ở khoảng 30 đến 100°C) hoặc bổ sung axit có thể được dùng để đẩy nhanh việc hòa tan các hợp chất. Các ví dụ về các axit mà có thể

được bổ sung bao gồm axit nitric, và các axit hữu cơ như axit xitric, axit axetic, axit malic và axit tataric.

Sau đó, dung dịch được điều chế được bổ sung từ từ và được thấm đều vào chất mang oxit phức hợp. Thời gian thấm thông thường trong khoảng từ xấp xỉ 1 phút đến 5 giờ và tốt hơn là từ xấp xỉ 5 phút đến 3 giờ, và nhiệt độ thông thường trong khoảng từ xấp xỉ 5 đến 100°C và tốt hơn là từ xấp xỉ 10 đến 80°C. Không có các giới hạn cụ thể về môi trường khí, và việc thấm có thể được thực hiện trong môi trường khí ngoài trời, trong môi trường khí nitơ, hoặc trong chân không.

Sau khi thấm các hợp chất, hàm lượng nước được loại bỏ từng phần (để LOI <Tổn thất khi nung> khoảng 50% hoặc thấp hơn) ở nhiệt độ trong khoảng từ nhiệt độ phòng đến khoảng 80°C, dưới luồng nitơ hoặc luồng không khí, hoặc trong chân không, và chất xúc tác sau đó được sấy trong lò sấy hoặc dưới luồng không khí ở khoảng 80 đến 150°C trong khoảng 10 phút đến 10 giờ. Sau đó, chất xúc tác được nung trong lò dưới luồng không khí ở nhiệt độ khoảng 300 đến 700°C trong thời gian khoảng 10 phút đến 10 giờ.

Vị trí phân bố của các kim loại hoạt động trong chất xúc tác theo sáng chế tốt hơn là đồng đều, với các kim loại hoạt động được phân bố đều bởi chất xúc tác.

Đối với chất xúc tác theo sáng chế được điều chế theo cách được nêu trên, để tăng cường hoạt tính hydro hóa và hoạt tính khử lưu huỳnh của chất xúc tác liên quan đến các thành phần dầu hỏa, dầu diesel và dầu diesel nặng và tương tự, cần điều chỉnh diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ rỗng và đường kính lỗ rỗng trung bình của chất xúc tác để thỏa mãn các khoảng số được mô tả dưới đây.

Diện tích bề mặt riêng (diện tích bề mặt riêng BET) của chất xúc tác theo sáng chế, được đo bằng phương pháp hấp phụ nitơ (phương pháp BET < diện tích bề mặt riêng Brunauer-Emmett-Teller >), nằm trong khoảng từ 210 đến 280 m²/g, và tốt hơn là từ xấp xỉ 220 đến 250 m²/g. Nếu diện tích bề mặt riêng BET quá nhỏ, thì độ phân tán của các kim loại hoạt động giảm và hoạt tính khử lưu huỳnh giảm, nhưng ngược lại nếu diện tích bề mặt riêng BET quá lớn, thì đường kính lỗ

rỗng trở nên rất nhỏ, có nghĩa là đường kính lỗ rỗng của chất xúc tác cũng giảm, và do đó khi sự xử lý hydro được thực hiện, sự khuếch tán các hợp chất lưu huỳnh vào các lỗ rỗng chất xúc tác có xu hướng không đủ, dẫn đến sự giảm hoạt tính khử lưu huỳnh. Bằng cách đảm bảo rằng diện tích bề mặt riêng BET của chất xúc tác thỏa mãn khoảng giá trị trên, độ phân tán của các kim loại hoạt động được cải thiện, và đường kính lỗ rỗng có thể được tạo nên với kích thước thỏa mãn, cho phép chất xúc tác có hoạt tính khử lưu huỳnh cao được thu.

Thể tích lỗ rỗng của chất xúc tác theo sáng chế, được đo bằng phương pháp xâm nhập thủy ngân, nằm trong khoảng từ 0,3 đến 0,6 ml/g, và tốt hơn là từ xấp xỉ 0,35 đến 0,5 ml/g. Nếu thể tích lỗ rỗng quá nhỏ, thì khi sự xử lý hydro được thực hiện, sự khuếch tán các hợp chất lưu huỳnh vào các lỗ rỗng chất xúc tác có xu hướng không đủ, dẫn đến hoạt tính khử lưu huỳnh không thỏa mãn, nhưng ngược lại nếu thể tích lỗ rỗng quá lớn, thì diện tích bề mặt riêng của chất xúc tác trở nên rất nhỏ, gây ra sự giảm độ phân tán của các kim loại hoạt động và sinh ra chất xúc tác có hoạt tính khử lưu huỳnh thấp. Bằng cách đảm bảo rằng thể tích lỗ rỗng của chất xúc tác thỏa mãn khoảng giá trị trên, các hợp chất lưu huỳnh có thể khuếch tán một cách thỏa mãn vào các lỗ rỗng chất xúc tác, và chất xúc tác có diện tích bề mặt riêng thỏa mãn và hoạt tính khử lưu huỳnh cao có thể được thu.

Đối với chất xúc tác theo sáng chế, đường kính lỗ rỗng trung bình trong phân bố lỗ rỗng được đo bằng phương pháp xâm nhập thủy ngân nằm trong khoảng từ 75 đến 95 Å, và tốt hơn là từ xấp xỉ 80 đến 90 Å. Nếu đường kính lỗ rỗng trung bình quá nhỏ, thì sự khuếch tán các chất phản ứng vào các lỗ rỗng trở nên khó hơn, và do đó phản ứng khử lưu huỳnh không tiến hành hiệu quả, nhưng ngược lại nếu đường kính lỗ rỗng trung bình quá lớn, thì dù sự khuếch tán vào các lỗ rỗng là thuận lợi, tổng diện tích bề mặt bên trong các lỗ rỗng giảm, dẫn đến sự giảm diện tích bề mặt riêng hiệu dụng của chất xúc tác, và sự giảm hoạt tính xúc tác. Bằng cách đảm bảo rằng đường kính lỗ rỗng trung bình của chất xúc tác thỏa mãn khoảng giá trị trên, diện tích bề mặt riêng hiệu dụng của chất xúc tác lớn một cách thỏa mãn, và các chất phản ứng có khả năng khuếch tán dễ dàng

vào các lỗ rỗng, có nghĩa là chất xúc tác có thể được thu mà cho phép phản ứng khử lưu huỳnh tiến hành với hiệu quả tốt.

Hơn nữa, để tăng số lượng các lỗ rỗng hiệu quả mà thỏa mãn các điều kiện lỗ rỗng được nêu trên, tỷ lệ các lỗ rỗng trong sự phân bố lỗ rỗng chất xúc tác mà có đường kính lỗ rỗng trong khoảng ± 15 Å từ đường kính lỗ rỗng trung bình thường tối thiểu là 75%, và tốt hơn là khoảng 80% hoặc cao hơn, tổng thể tích lỗ rỗng.

Hơn nữa, sự phân bố lỗ rỗng tốt hơn là kiểu đơn. Chất xúc tác mà sự phân bố lỗ rỗng là rõ ràng có ít lỗ rỗng không góp phần vào hoạt tính xúc tác hơn, và do đó cho phép mức hoạt tính khử lưu huỳnh cao hơn được thu.

Không có các giới hạn cụ thể về hình dạng của chất xúc tác theo sáng chế, và các loại hình dạng thường được dùng cho các loại chất xúc tác này có thể được sử dụng, bao gồm các hình dạng hình trụ, các hình dạng ba thùy và các hình dạng bốn thùy. Kích thước của chất xúc tác theo sáng chế thường bao gồm đường kính 1 đến 2 mm và chiều dài khoảng 2 đến 5 mm.

Độ bền cơ học của chất xúc tác theo sáng chế về mặt độ bền nén biên (SCS) tốt hơn là ít nhất xấp xỉ 21 lbs/mm. Nếu giá trị SCS thấp hơn giá trị này, thì có khả năng là chất xúc tác được nạp bên trong lò phản ứng của thiết bị khử lưu huỳnh bằng hydro có thể bị nén, tạo ra áp suất chênh lệch bên trong lò phản ứng và làm cho hoạt động liên tục của sự xử lý hydro không thể xảy ra. Mật độ khối nén chặt (CBD) của chất xúc tác theo sáng chế tốt hơn là trong khoảng từ xấp xỉ 0,6 đến 1,2,

Phương pháp xử lý hydro sử dụng chất xúc tác khử lưu huỳnh bằng hydro

Chất xúc tác theo sáng chế có thể được dùng để xử lý hydro các dầu hydrocarbon theo cách tương tự như các chất xúc tác khử lưu huỳnh khác. Chất xúc tác theo sáng chế thể hiện mức hoạt tính khử lưu huỳnh cực kỳ cao, và có thể cơ bản giảm hàm lượng lưu huỳnh trong dầu hydrocarbon, và đặc biệt là thành phần dầu diesel, không chỉ dưới các điều kiện phản ứng tương tự như được sử dụng trong các quá trình xử lý hydro thông thường, mà ngay cả trong các điều kiện nhẹ hơn các điều kiện thường được dùng.

Ví dụ, bằng cách đưa chất xúc tác theo sáng chế và dầu hydrocacbon chứa các hợp chất lưu huỳnh (như thành phần dầu diesel) vào tiếp xúc và thực hiện khử lưu huỳnh trong các điều kiện bao gồm áp suất riêng phần hydro xấp xỉ 3 đến 8 MPa, nhiệt độ xấp xỉ 300 đến 420°C, và tốc độ dòng chảy trong không gian mỗi giờ xấp xỉ 0,3 đến 5 h⁻¹, lượng các hợp chất lưu huỳnh trong dầu hydrocacbon có thể được giảm, bao gồm các hợp chất lưu huỳnh mà khó khử lưu huỳnh.

Hàm lượng lưu huỳnh của dầu sản phẩm thu được bằng cách thực hiện sự xử lý hydro dùng chất xúc tác theo sáng chế thường không lớn hơn 500 ppm, và cụ thể hơn trong khoảng từ xấp xỉ 20 đến 300 ppm. Dù phụ thuộc vào các đặc tính của nguyên liệu, bằng cách sử dụng chất xúc tác theo sáng chế, dầu sản phẩm có hàm lượng lưu huỳnh tương tự như các dầu sản phẩm thông thường có thể được tạo ra trong thời gian dài dưới các điều kiện xử lý hydro nhẹ hơn các điều kiện thường được sử dụng.

Dầu mục tiêu xử lý (nguyên liệu) để xử lý hydro dùng chất xúc tác theo sáng chế có thể là dầu bất kỳ chứa các hydrocarbon, và các ví dụ về các dầu phù hợp bao gồm các thành phần dầu hỏa và dầu diesel như dầu hỏa cất trực tiếp, dầu diesel cất trực tiếp, dầu diesel được crackinh bằng xúc tác, dầu diesel được crackinh bằng nhiệt, dầu diesel đã xử lý hydro, dầu diesel được khử lưu huỳnh và dầu diesel chân không (VGO). Các ví dụ về các đặc tính tiêu biểu của các loại nguyên liệu này bao gồm khoảng nhiệt độ sôi từ 150 đến 450°C, và hàm lượng lưu huỳnh không lớn hơn 5% khối lượng.

Để cho phép phương pháp xử lý hydro dùng chất xúc tác theo sáng chế được tiến hành trên quy mô thương mại, lớp chất xúc tác gồm có tầng cố định, tầng di động hoặc tầng sôi của chất xúc tác theo sáng chế được tạo nên bên trong lò phản ứng của thiết bị khử lưu huỳnh bằng hydro, và nguyên liệu sau đó được đưa vào lò phản ứng của thiết bị khử lưu huỳnh bằng hydro và chịu phản ứng hydro hóa trong các điều kiện được nêu trên. Trong các ví dụ tổng quát nhất, lớp chất xúc tác tầng cố định được tạo nên bên trong lò phản ứng của thiết bị khử lưu huỳnh bằng hydro, và hoặc nguyên liệu được đưa từ phần trên của lò phản ứng

của thiết bị khử lưu huỳnh bằng hydro và đi qua tầng cố định từ trên xuống dưới, với sản phẩm chảy từ phần dưới của lò phản ứng của thiết bị khử lưu huỳnh bằng hydro, hoặc theo cách khác, nguyên liệu được đưa từ phần dưới của lò phản ứng của thiết bị khử lưu huỳnh bằng hydro và đi qua tầng cố định từ dưới lên trên, với sản phẩm chảy từ phần trên của lò phản ứng của thiết bị khử lưu huỳnh bằng hydro.

Phương pháp xử lý hydro có thể là phương pháp xử lý hydro một giai đoạn mà được thực hiện với chất xúc tác theo sáng chế được cấp vào lò phản ứng đơn của thiết bị khử lưu huỳnh bằng hydro, hoặc phương pháp xử lý hydro liên tục nhiều giai đoạn mà được thực hiện với chất xúc tác được cấp vào chuỗi lò phản ứng của thiết bị khử lưu huỳnh bằng hydro.

Chất xúc tác theo sáng chế được hoạt hóa nhờ xử lý tiền lưu hóa bên trong lò phản ứng của thiết bị khử lưu huỳnh bằng hydro trước khi dùng (cụ thể là, trước khi thực hiện sự xử lý hydro). Sự xử lý tiền lưu hóa này được thực hiện ở nhiệt độ khoảng 200 đến 400°C, và tốt hơn là khoảng 250 đến 350°C, trong môi trường khí hydro ở áp suất bình thường hoặc với áp suất riêng phần hydro cao hơn, sử dụng phân chưng cất dầu mỏ chứa các hợp chất lưu huỳnh, phân chưng cất dầu mỏ mà chất lưu hóa như dimethyl disulfua hoặc cacbon disulfua đã được bổ sung vào, hoặc hydro sulfua.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các phương án của sáng chế và các tác dụng của chúng được mô tả dưới đây chi tiết hơn nhờ loạt các ví dụ và các ví dụ so sánh, nhưng sáng chế không bị giới hạn bởi các ví dụ này.

Trước tiên, các phương pháp phân tích được dùng để đo các đặc tính vật lý và xác định thành phần hóa học của các chất xúc tác trong các ví dụ và các ví dụ so sánh được mô tả dưới đây.

Diện tích bề mặt riêng

Diện tích bề mặt riêng được đo bằng phương pháp BET sử dụng sự hấp phụ nitơ. Thiết bị đo diện tích bề mặt (Belsorp 28) được sản xuất bởi Bel Japan, Inc. được dùng làm thiết bị hấp phụ nitơ.

Thể tích lỗ rỗng, đường kính lỗ rỗng trung bình, và sự phân bố lỗ rỗng
Thiết bị được dùng

Thể tích lỗ rỗng, đường kính lỗ rỗng trung bình, và sự phân bố lỗ rỗng được đo bằng phương pháp xâm nhập thủy ngân. Dụng cụ đo độ rỗng (Micromeritics Auto-Pore 9200, được sản xuất bởi Shimadzu Corporation) được dùng làm thiết bị xâm nhập thủy ngân.

Các nguyên tắc đo

Phương pháp xâm nhập thủy ngân được dựa trên nguyên lý của hiện tượng mao dẫn. Trong trường hợp của thủy ngân và các lỗ rỗng hình trụ tròn, nguyên lý này được biểu diễn bởi công thức (F) được thể hiện dưới đây. Trong công thức (F), D đại diện cho đường kính lỗ rỗng, P đại diện cho áp suất được đặt vào, γ đại diện cho sức căng bề mặt, và θ đại diện cho góc tiếp xúc. Thể tích thủy ngân đi vào các lỗ rỗng được đo bằng hàm số của áp suất được đặt vào P. Sức căng bề mặt của thủy ngân trong các lỗ rỗng của chất xúc tác là 484 dyne/cm, và góc tiếp xúc là 130 độ.

$$\text{Công thức (F): } D = -(1/P)^4 \gamma \cos \theta$$

Thể tích lỗ rỗng là tổng thể tích thủy ngân đi vào các lỗ rỗng trên một gram của chất xúc tác. Đường kính lỗ rỗng trung bình là giá trị trung bình của D được tính theo hàm số của P.

Sự phân bố lỗ rỗng là sự phân bố của D được tính theo hàm số của P.

Trình tự đo

(1) Nguồn điện cấp đến bộ khử khí nhiệt chân không được bật, và được xác nhận rằng không khí đã đạt đến nhiệt độ 400°C và độ chân không không lớn hơn 5×10^{-2} Torr.

(2) Ống buret lấy mẫu rỗng được đặt trong bộ khử khí nhiệt chân không.

(3) Ngay khi độ chân không không lớn hơn 5×10^{-2} Torr, van của ống buret lấy mẫu được đóng, và ống buret lấy mẫu được tháo khỏi bộ khử khí nhiệt chân không và được làm lạnh, và trọng lượng được đo.

(4) Mẫu (chất xúc tác) được đặt trong ống buret lấy mẫu.

(5) Ống buret lấy mẫu chứa mẫu được đặt trong bộ khử khí nhiệt chân không, độ chân không được giảm xuống không lớn hơn 5×10^{-2} Torr, và mẫu được giữ ở trạng thái này trong ít nhất một giờ.

(6) Ống buret lấy mẫu chứa mẫu được tháo khỏi bộ khử khí nhiệt chân không và được làm lạnh, và trọng lượng sau đó được đo để xác định trọng lượng mẫu.

(7) Mẫu được đặt trong ngăn của Auto-Pore 9200,

(8) Việc đo được thực hiện bằng Auto-Pore 9200,

Phân tích thành phần hóa học

Thiết bị được dùng và phương pháp phân tích

Việc phân tích các kim loại trong chất xúc tác được thực hiện bằng phân tích phát xạ plasma ghép đôi cảm ứng (ICPS-2000, được sản xuất bởi Shimadzu Corporation).

Sự xác định định lượng về lượng mỗi kim loại được tiến hành bằng phương pháp đường cong hiệu chỉnh tuyệt đối.

Trình tự đo

(1) Trong đệm đơn được đặt 0,05 g chất xúc tác, 1 ml axit clohydric (50% theo thể tích), một giọt axit flohydric và 1 cc nước tinh khiết, và hỗn hợp được làm nóng và được hòa tan.

(2) Sau khi hòa tan, dung dịch được chuyển sang bình đo propylen (50 ml), và nước tinh khiết được bổ sung để nâng thể tích lên 50 ml.

(3) Dung dịch kết quả được đo bằng ICPS-2000,

[Ví dụ sản xuất 1] Điều chế Zeolit

Zeolit 1 được dùng trong ví dụ tiếp theo được điều chế bằng phương pháp được mô tả dưới đây.

Bình chưng hấp được nạp với 230 g dung dịch nước natri hydroxit 21,7% khối lượng, và 29 g natri aluminat chứa 17,0% khối lượng Na_2O và 22,0% khối lượng Al_2O_3 sau đó được bổ sung vào bình chưng hấp trong khi khuấy liên tục. Dung dịch thu được sau khi bổ sung natri aluminat được bổ sung vào, bằng cách khuấy liên tục, 232 g dung dịch natri silicat số 3 có nồng độ SiO_2 24% khối lượng,

và tiếp theo khuấy kỹ hỗn hợp kết quả, hỗn hợp được làm tăng tuổi thọ bằng cách làm nóng ở 95°C trong 12 giờ. Sau khi hoàn thành việc tăng tuổi thọ này, nhiệt độ được làm lạnh đến 70°C hoặc thấp hơn, và sản phẩm tổng hợp được lấy ra, được lọc, được rửa và được sấy, hoàn thành điều chế các tinh thể hạt Na-Y. Thành phần của thành phần hạt thu được theo cách đó, được báo cáo bằng các tỷ lệ mol của các oxit, là $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 16$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 330$,

Tiếp theo, bình chung hấp được nạp với 220 g dung dịch natri silicat có nồng độ SiO_2 29% khối lượng, 31,7 g natri aluminat chứa 33,0% khối lượng Na_2O và 36,5% khối lượng Al_2O_3 , 6 g natri hydroxit và 747,0 g nước tinh khiết, và tiếp theo khuấy kỹ, 8,0 g (khối lượng khô) các tinh thể hạt trên đây được bổ sung, hỗn hợp kết quả được khuấy kỹ một lần nữa, và hỗn hợp sau đó được làm tăng tuổi thọ bằng cách làm nóng ở 95°C trong 12 giờ. Sau khi hoàn thành việc tăng tuổi thọ này, nhiệt độ được làm lạnh đến 70°C hoặc thấp hơn, và sản phẩm tổng hợp được lấy ra, được lọc, được rửa và được sấy, sinh ra zeolit Na-Y 1,

Sau đó, zeolit Na-Y 1 được đặt trong dung dịch nước amoni nitrat 5% khối lượng, và tiếp theo khuấy trong 20 phút dưới các điều kiện không đổi ở 60°C, hỗn hợp được lọc để hoàn thành xử lý trao đổi ion. Việc xử lý trao đổi ion này được lặp lại hai lần, và sản phẩm sau đó được sấy ở 120°C trong 12 giờ để thu được zeolit Y dạng NH_3 1,

Zeolit Y dạng NH_3 1 thu được theo cách đó được nung ở 600°C trong 4 giờ dưới luồng không khí, theo đó thu được zeolit Y dạng H 1 (sau đây được gọi đơn giản là "zeolit 1"). Lượng Al_2O_3 hạt đã nêu ở trên so với tổng lượng Al_2O_3 trong hỗn hợp phản ứng là 0,098 mol%.

Zeolit 2 đến zeolit 5 được điều chế bằng phương pháp giống như phương pháp được mô tả đối với zeolit 1,

Đối với các zeolit 1 đến 5, tỷ lệ mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, hằng số mạng tinh thể, tỷ lệ mol của Al trong khung zeolit so với tổng hàm lượng Al ($[\text{Al}]$ trong khung zeolit) / [tổng Al]), và đường kính mầm tinh thể được thể hiện trên Bảng 1.

Tỷ lệ mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ được đo bằng phép phân tích thành phần hóa học sử dụng phương pháp phân tích ICP. Hằng số mạng tinh thể được đo bằng thiết bị

nhiều xạ tia X (XRD) tương ứng với ASTM D3906, Tỷ lệ mol của Al trong khung zeolit so với tổng hàm lượng Al được tính từ các giá trị phân tích thành phần hóa học và các giá trị đo XRD. Các chi tiết liên quan đến các phép đo này giống như được nêu trên.

Bảng 1

	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (tỷ lệ mol)	Hằng số mạng tinh thể (nm)	[Al trong khung zeolit] / [tổng Al]	Đường kính mầm tinh thể (nm)
Zeolit 1	5,6	2,442	0,32	93
Zeolit 2	5,8	2,452	0,56	90
Zeolit 3	6,0	2,439	0,28	50
Zeolit 4	6,0	2,439	0,28	35
Zeolit 5	5,8	2,441	0,31	118

Ví dụ 1

Trước tiên, 2,0 g zeolit 1 và 109,4 g nhôm oxit hydrat được trộn với nhau, và sau khi ép đùn, sản phẩm được nung ở 600°C trong 2 giờ để thu được sản phẩm được ép dạng trụ có đường kính 1/16 inch gồm có chất mang phức zeolit-nhôm oxit (tỷ lệ khối lượng zeolit/nhôm oxit = 7/93, thể tích lỗ rỗng = 0,63 ml/g, diện tích bề mặt riêng = 336 m²/g, đường kính lỗ rỗng trung bình = 69 Å).

Trong điều chế riêng biệt, 5,51 g coban cacbonat, 19,02 g axit phosphomolypdic và 2,46 g axit octophosphoric (85% dung dịch nước) được hòa tan trong 40,0 g nước được trao đổi ion để điều chế dung dịch thấm.

Trong bình đáy tròn được đặt 50,0 g chất mang phức zeolit-nhôm oxit trên đây, toàn bộ thể tích dung dịch thấm trên đây sau đó được bổ sung vào bình bằng ống nhỏ giọt, và thấm được cho phép xảy ra ở khoảng 25°C trong một giờ. Sau đó, sản phẩm được sấy thổi dưới luồng nitơ, và lò nung sau đó được dùng để sấy sản phẩm ở 120°C trong khoảng một giờ, và sau đó sản phẩm được nung ở 500°C trong 4 giờ, theo đó thu được chất xúc tác A.

Chất xúc tác có diện tích bề mặt riêng 227 m²/g, thể tích lỗ rỗng 0,40 ml/g, và đường kính lỗ rỗng trung bình 80 Å.

Ví dụ 2

Trước tiên, 2,0 g zeolit 2 và 109,4 g nhôm oxit hydrat được trộn với nhau, và sau đó ép đùn, sản phẩm được nung ở 600°C trong 2 giờ để thu được sản phẩm được ép dạng trụ có đường kính 1/16 inch gồm có chất mang phức zeolit-nhôm oxit (tỷ lệ khối lượng zeolit/nhôm oxit = 7/93, thể tích lỗ rỗng = 0,61 ml/g, diện tích bề mặt riêng = 342 m²/g, đường kính lỗ rỗng trung bình = 68 Å).

Trong điều chế riêng biệt, 5,51 g coban cacbonat, 19,02 g axit phosphomolypđic và 2,46 g axit octophosphoric (85% dung dịch nước) được hòa tan trong 40,0 g nước được trao đổi ion để điều chế dung dịch thấm.

Trong bình đáy tròn được đặt 50,0 g chất mang phức zeolit-nhôm oxit trên đây, toàn bộ thể tích dung dịch thấm trên đây sau đó được bổ sung vào bình bằng ống nhỏ giọt, và việc thấm được cho phép xảy ra ở khoảng 25°C trong một giờ. Sau đó, sản phẩm được sấy thổi dưới luồng nitơ, và lò nung sau đó được dùng để sấy sản phẩm ở 120°C trong khoảng một giờ, và sau đó sản phẩm được nung ở 500°C trong 4 giờ, theo đó thu được chất xúc tác B.

Chất xúc tác B có diện tích bề mặt riêng của 223 m²/g, thể tích lỗ rỗng của 0,43 ml/g, và đường kính lỗ rỗng trung bình của 81 Å.

Ví dụ 3

Trước tiên, 2,0 g zeolit 3 và 109,4 g nhôm oxit hydrat được trộn với nhau, và sau đó ép đùn, sản phẩm được nung ở 600°C trong 2 giờ để thu được sản phẩm được ép dạng trụ có đường kính 1/16 inch gồm có chất mang phức zeolit-nhôm oxit (tỷ lệ khối lượng zeolit/nhôm oxit = 7/93, thể tích lỗ rỗng = 0,63 ml/g, diện tích bề mặt riêng = 333 m²/g, đường kính lỗ rỗng trung bình = 69 Å).

Trong điều chế riêng biệt, 5,51 g coban cacbonat, 19,02 g axit phosphomolypđic và 2,46 g axit octophosphoric (85% dung dịch nước) được hòa tan trong 40,0 g nước được trao đổi ion để điều chế dung dịch thấm.

Trong bình đáy tròn được đặt 50,0 g chất mang phức zeolit-nhôm oxit trên đây, toàn bộ thể tích dung dịch thấm trên đây sau đó được bổ sung vào bình bằng

ống nhỏ giọt, và thấm được cho phép xảy ra ở khoảng 25°C trong một giờ. Sau đó, sản phẩm được sấy thổi dưới luồng nitơ, và lò nung sau đó được dùng để sấy sản phẩm ở 120°C trong khoảng một giờ, và sau đó sản phẩm được nung ở 500°C trong 4 giờ, theo đó thu được chất xúc tác C.

Chất xúc tác C có diện tích bề mặt riêng 220 m²/g, thể tích lỗ rỗng 0,38 ml/g, và đường kính lỗ rỗng trung bình 83 Å.

Ví dụ 4

Trước tiên, 2,0 g zeolit 4 và 109,4 g nhôm oxit hydrat được trộn với nhau, và sau đó ép đùn, sản phẩm được nung ở 600°C trong 2 giờ để thu được sản phẩm được ép dạng trụ có đường kính 1/16 inch gồm có chất mang phức zeolit-nhôm oxit (tỷ lệ khối lượng zeolit/nhôm oxit = 7/93, thể tích lỗ rỗng = 0,64 ml/g, diện tích bề mặt riêng = 330 m²/g, đường kính lỗ rỗng trung bình = 70 Å).

Trong điều chế riêng biệt, 5,51 g coban cacbonat, 19,02 g axit phosphomolypdic và 2,46 g axit octophosphoric (85% dung dịch nước) được hòa tan trong 40,0 g nước được trao đổi ion để điều chế dung dịch thấm.

Trong bình đáy tròn được đặt 50,0 g chất mang phức zeolit-nhôm oxit trên đây, toàn bộ thể tích dung dịch thấm trên đây sau đó được bổ sung vào bình bằng ống nhỏ giọt, và việc thấm được cho phép xảy ra ở khoảng 25°C trong một giờ. Sau đó, sản phẩm được sấy thổi dưới luồng nitơ, và lò nung sau đó được dùng để sấy sản phẩm ở 120°C trong khoảng một giờ, và sau đó sản phẩm được nung ở 500°C trong 4 giờ, theo đó thu được chất xúc tác D.

Chất xúc tác D có diện tích bề mặt riêng 224 m²/g, thể tích lỗ rỗng 0,39 ml/g, và đường kính lỗ rỗng trung bình 81 Å.

Ví dụ so sánh 1

Ngoại trừ việc thay thế zeolit 1 trong Ví dụ 1 bằng zeolit 5, chất mang phức zeolit-nhôm oxit (tỷ lệ khối lượng zeolit/nhôm oxit = 7/93, thể tích lỗ rỗng = 0,63 ml/g, diện tích bề mặt riêng = 334 m²/g, đường kính lỗ rỗng trung bình = 71 Å) có hình dạng giống như chất mang của Ví dụ 1 được thu theo cách giống như cách được mô tả cho ví dụ 1. Tiếp theo, 50,0 g chất mang phức zeolit-nhôm oxit này được đặt trong bình đáy tròn, toàn bộ thể tích dung dịch thấm giống như

được dùng trong Ví dụ 1 được bổ sung vào bình, việc thấm được thực hiện theo cách giống như Ví dụ 1, và sản phẩm được sấy thổi, được sấy, và được nung theo cách giống như được mô tả cho ví dụ 1 để thu được chất xúc tác X.

Chất xúc tác X có diện tích bề mặt riêng 223 m²/g, thể tích lỗ rỗng 0,37 ml/g, và đường kính lỗ rỗng trung bình 82 Å.

Các giá trị phân tích nguyên tố cho các chất xúc tác A đến D và chất xúc tác X được thể hiện trên Bảng 2, và các đặc tính của các chất xúc tác tương ứng được thể hiện trên Bảng 3. Trên Bảng 3, "SA" đại diện cho diện tích bề mặt riêng (m²/g), "PV" đại diện cho thể tích lỗ rỗng (ml/g), "MPD" đại diện cho đường kính lỗ rỗng trung bình (Å), "PSD" đại diện cho sự phân bố lỗ rỗng (%) (tỷ lệ phần trăm của tổng thể tích lỗ rỗng được tính theo các lỗ rỗng có kích thước MPD±15 Å), và "CBD" đại diện cho mật độ khối nén chặt (g/ml). Như được minh họa trên các Bảng 2 và 3, các chất xúc tác A đến D và chất xúc tác X đều cơ bản có thành phần hóa học và hình dạng vật lý giống nhau.

[Bảng 2]

	Chất mang		Vật liệu được thấm				
	(% khối lượng so với tổng khối lượng của chất mang)		(% khối lượng so với tổng khối lượng của chất xúc tác)				
	Zeolit	Tỷ lệ phần trăm Zeolit	CoO	MoO ₃	P ₂ O ₅	Co/(Co+Mo)	P/Mo
Ví dụ 1 Chất xúc tác A	Zeolit 1	7	4,9	20,2	3,3	0,20	0,16
Ví dụ 2 Chất xúc tác B	Zeolit 2	7	5,3	20,5	3,1	0,21	0,15
Ví dụ 3 Chất xúc tác C	Zeolit 3	7	5,0	20,2	2,7	0,20	0,13
Ví dụ 4 Chất xúc tác D	Zeolit 4	7	5,1	19,9	2,9	0,20	0,15
Ví dụ so	Zeolit 5	7	4,9	20,2	3,3	0,20	0,16

sánh 1 Chất xúc tác X							
-----------------------------	--	--	--	--	--	--	--

Bảng 3

	SA (m ² /g)	PV (ml/g)	MPD (Å)	PSD ±15 Å (%)	CBD (g/ml)
Chất xúc tác A	227	0,40	80	84	0,86
Chất xúc tác B	223	0,43	81	86	0,85
Chất xúc tác C	220	0,38	83	80	0,86
Chất xúc tác D	224	0,39	81	85	0,86
Chất xúc tác X	223	0,37	82	81	0,85

Phản ứng xử lý hydro dầu diesel cất trực tiếp 1

Dùng các chất xúc tác A đến D và chất xúc tác X được điều chế trong các ví dụ 1 đến 4 và ví dụ so sánh 1 tương ứng, việc xử lý hydro dầu diesel cất trực tiếp có các đặc tính được thể hiện dưới đây được thực hiện theo cách được mô tả dưới đây.

Trước tiên, chất xúc tác được nén trong lò phản ứng theo dòng chảy áp suất cao để tạo nên lớp chất xúc tác tầng cố định, và sự xử lý sau đó được thực hiện trong các điều kiện được liệt kê dưới đây.

Tiếp theo, chất lỏng hỗn hợp chứa nguyên liệu được làm nóng đến nhiệt độ phản ứng và khí chứa hydro được đưa vào phần trên của lò phản ứng, và phản ứng hydro hóa được cho phép tiến hành trong các điều kiện được liệt kê dưới đây. Dung dịch hỗn hợp chứa dầu sản phẩm và khí được chảy ra từ phần dưới của lò phản ứng, và dầu sản phẩm được tách ra trong thiết bị tách khí-lỏng.

Các điều kiện tiền xử lý chất xúc tác:

Áp suất: áp suất bình thường

Không khí: luồng hydro sulfua (5%) trong khí hydro

Nhiệt độ: được tăng theo cách từng bước bằng cách giữ ở 150°C trong 0,5 giờ, và sau đó giữ ở 350°C trong một giờ

Các điều kiện của phản ứng hydro hóa:

Nhiệt độ phản ứng: 360°C, hoặc nhiệt độ mà hàm lượng lưu huỳnh của dầu sản phẩm được giảm xuống 200 ppm

Áp suất (áp suất riêng phần hydro): 5 MPa

Tốc độ dòng chảy trong không gian mỗi giờ: 1,2 h⁻¹

Tỷ lệ hydro/dầu: 250 m³/m³

Các đặc tính của nguyên liệu:

Loại dầu: dầu diesel cất trực tiếp Middle East

Tỷ trọng riêng (15/4°C): 0,8648

Các đặc tính chung cất: điểm chưng cất ban đầu 206,0°C, 50% điểm 319,0°C, 90% điểm 372,0°C, điểm kết thúc 390,0°C

Thành phần sulfur: 1,44% khối lượng

Thành phần nitơ: 170 ppm

Độ nhớt động học (ở 30°C): 6,660 cSt

Điểm chảy: 2,5°C

Điểm vẫn đục: 3,0°C

Chỉ số xetan: 53,2

Màu Saybolt: -16

Màu ASTM: L1,0

Điểm Anilin: 74,2°C

Các kết quả phản ứng được phân tích bằng các phương pháp được mô tả dưới đây.

Lò phản ứng được hoạt động ở 360°C, và sau 6 ngày trôi qua, mẫu của dầu sản phẩm được thu thập và các đặc tính được phân tích. Sau đó, đối với mỗi chất xúc tác, lò phản ứng được hoạt động trong 200 ngày ở nhiệt độ được yêu cầu để đạt được hàm lượng lưu huỳnh trong dầu sản phẩm từ 200 ppm. Trong thời gian hoạt động để sản xuất dầu sản phẩm với hàm lượng lưu huỳnh không đổi này, để ngăn chặn sự tăng lên bất kỳ về hàm lượng lưu huỳnh trong dầu sản phẩm được gây ra bởi sự biến chất của chất xúc tác, nhiệt độ hoạt động được điều chỉnh thích hợp trong khi hoạt động.

[1] Tỷ lệ khử lưu huỳnh bằng hydro (HDS) (%):

Tỷ lệ khử lưu huỳnh được xác định bằng tỷ lệ hàm lượng lưu huỳnh được loại khỏi nguyên liệu bằng cách biến đổi hàm lượng lưu huỳnh trong nguyên liệu thành hydro sulfua thông qua phản ứng khử lưu huỳnh, và có thể được tính từ các giá trị phân tích sulfua đối với nguyên liệu và dầu sản phẩm bằng công thức được thể hiện dưới đây.

[2] Hằng số tỷ lệ phản ứng khử lưu huỳnh (Ks):

Liên quan đến sự giảm hàm lượng lưu huỳnh (Sp) trong dầu sản phẩm, hằng số tỷ lệ phản ứng khử lưu huỳnh (Ks) được xác định như hằng số cho phương trình tỷ lệ phản ứng mà mang lại 1,5 bậc phản ứng. Hằng số tỷ lệ phản ứng cao hơn biểu thị hoạt tính xúc tác cao. Các kết quả này được thể hiện trên Bảng 4,

$$\text{Tỷ lệ khử lưu huỳnh (\%)} = \frac{(S_f - S_p)}{S_f} \times 100$$

Hằng số tỷ lệ phản ứng khử lưu huỳnh

$$= 2 \times \left[\frac{1}{\sqrt{(S_p)}} - \frac{1}{\sqrt{(S_f)}} \right] \times (\text{LHSV})$$

Trong các công thức trên, Sf đại diện cho hàm lượng lưu huỳnh (% khối lượng) trong nguyên liệu, Sp đại diện cho hàm lượng lưu huỳnh (% khối lượng) trong dầu sản phẩm phản ứng, và LHSV đại diện cho tốc độ dòng chảy trong không gian mỗi giờ (h^{-1}).

Hoạt tính so sánh (%)

$$= \frac{\text{hằng số tỷ lệ phản ứng khử lưu huỳnh của mỗi chất xúc tác khử lưu huỳnh}}{\text{hằng số tỷ lệ phản ứng khử lưu huỳnh với chất xúc tác X}} \times 100$$

[3] Biểu đồ vẽ hằng số tỷ lệ phản ứng khử lưu huỳnh (Ks) được tính trong [2] dựa vào đường kính mầm tinh thể của zeolit được minh họa trên Fig.1,

[4] Hằng số tỷ lệ phản ứng khử lưu huỳnh (Ks):

So với sự giảm hàm lượng lưu huỳnh (Sp) trong dầu sản phẩm, hằng số tỷ lệ phản ứng khử lưu huỳnh (Ks) được xác định như hằng số cho phương trình tỷ lệ phản ứng mà được tính là 1,5 bậc phản ứng. Hằng số tỷ lệ phản ứng cao hơn

biểu thị hoạt tính xúc tác cao. Các kết quả này khi phản ứng được thực hiện ở 360°C được thể hiện trên Bảng 4,

Bảng 4

	Hàm lượng lưu huỳnh dầu sản phẩm (% khối lượng)	Tỷ lệ khử lưu huỳnh (%)	Hằng số tỷ lệ phản ứng khử lưu huỳnh (Ks)	Hoạt tính so sánh(%)
Ví dụ 1 (Chất xúc tác A)	0,0193	98,7	15,28	171
Ví dụ 2 (Chất xúc tác B)	0,0173	98,8	16,25	182
Ví dụ 3 (Chất xúc tác C)	0,0241	98,3	13,46	151
Ví dụ 4 (Chất xúc tác D)	0,0301	97,9	11,83	133
Ví dụ so sánh 1 (Chất xúc tác X)	0,0483	96,6	8,92	100

Rõ ràng từ Bảng 4, các chất xúc tác A đến D của các ví dụ 1 đến 4 thể hiện các tỷ lệ khử lưu huỳnh cao hơn, các hằng số tỷ lệ phản ứng khử lưu huỳnh lớn hơn, và các hoạt tính so sánh cực kỳ cao bằng ít nhất 130% so với chất xúc tác X của ví dụ so sánh 1. Cụ thể, trong khi hàm lượng lưu huỳnh của dầu sản phẩm là khoảng 0,05% khối lượng khi chất xúc tác X được dùng, thì khi các chất xúc tác A đến D được dùng, hàm lượng lưu huỳnh trong dầu sản phẩm có khả năng được giảm xuống 0,03% khối lượng hoặc thấp hơn.

Hơn nữa, như được minh họa trên Fig.1, rõ ràng là đường kính mầm tinh thể của zeolit được chứa trong chất xúc tác có ảnh hưởng đến hằng số tỷ lệ phản ứng khử lưu huỳnh của chất xúc tác, với hằng số tỷ lệ phản ứng khử lưu huỳnh đạt giá trị đỉnh khi đường kính mầm tinh thể ở vùng xung quanh 85 đến 95 nm,

và sau đó giảm nhanh chóng khi đường kính mầm tinh thể là 100 nm hoặc lớn hơn.

Hơn nữa, Bảng 5 minh họa các nhiệt độ hoạt động sau 100 ngày và sau 200 ngày hoạt động. Khi các chất xúc tác A đến D của các ví dụ 1 đến 4 được dùng, sự chênh lệch giữa nhiệt độ hoạt động sau 100 ngày và nhiệt độ hoạt động sau 200 ngày nằm trong khoảng từ 1 đến 4°C, biểu thị rằng ngay cả khi hoạt động sản xuất dầu sản phẩm với hàm lượng lưu huỳnh không đổi được thực hiện trong thời gian dài, không cần thiết phải tăng đáng kể nhiệt độ hoạt động. Ngược lại, khi chất xúc tác X của ví dụ so sánh 1 được dùng, nhiệt độ hoạt động sau 200 ngày cần được tăng hơn 10°C từ nhiệt độ hoạt động sau 100 ngày. Dựa trên các kết quả này, rõ ràng là chất xúc tác theo sáng chế có khả năng duy trì hoạt tính ổn định trong khoảng thời gian dài.

Bảng 5

	Nhiệt độ hoạt động sau 100 ngày (°C)	Nhiệt độ hoạt động sau 200 ngày (°C)
Ví dụ 1 (Chất xúc tác A)	361	363
Ví dụ 2 (Chất xúc tác B)	360	361
Ví dụ 3 (Chất xúc tác C)	365	368
Ví dụ 4 (Chất xúc tác D)	369	373
Ví dụ so sánh 1 (Chất xúc tác X)	381	392

Rõ ràng từ các kết quả trên, chất xúc tác theo sáng chế thể hiện hoạt tính tuyệt vời trong phản ứng khử lưu huỳnh đối với dầu hydrocacbon như dầu diesel dưới các điều kiện như áp suất riêng phần hydro và nhiệt độ phản ứng cơ bản giống các điều kiện được sử dụng trong các sự xử lý hydro dầu diesel thông thường. Kết quả là, nhờ sử dụng chất xúc tác theo sáng chế, dầu nền diesel có hàm lượng lưu huỳnh cực kỳ thấp, ví dụ dầu nền diesel có hàm lượng lưu huỳnh thậm chí thấp hơn 0,05% khối lượng, có thể được cung cấp tương đối dễ dàng.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chất xúc tác khử lưu huỳnh bằng hydro dùng cho dầu hydrocacbon, chất xúc tác này được điều chế bằng cách thấm coban, molybden và phospho trên chất mang oxit phức hợp bao gồm 80 đến 99% khối lượng nhôm oxit và 1 đến 20% khối lượng zeolit HY, trong đó:

dựa trên tổng khối lượng của chất xúc tác, và được tính theo hàm lượng oxit, chất xúc tác bao gồm 3 đến 6% khối lượng coban, 16 đến 24% khối lượng molybden, và 0,8 đến 4,5% khối lượng phospho,

chất xúc tác có diện tích bề mặt riêng được đo bằng phương pháp hấp phụ nitơ từ 210 đến 280m²/g, thể tích lỗ rỗng được đo bằng phương pháp xâm nhập thủy ngân từ 0,3 đến 0,6ml/g, đường kính lỗ rỗng trung bình trong phân bố lỗ rỗng được đo bằng phương pháp xâm nhập thủy ngân từ 75 đến 95Å, và thể tích lỗ rỗng đối với các lỗ rỗng trong khoảng ± 15 Å từ đường kính lỗ rỗng trung bình tối thiểu là 75% tổng thể tích lỗ rỗng, và

zeolit HY có:

- (a) SiO₂/Al₂O₃ (tỷ lệ mol) nằm trong khoảng từ 3 đến 10,
- (b) hằng số mạng tinh thể nằm trong khoảng từ 2,435 đến 2,465nm,
- (c) tỷ lệ mol của Al trong khung zeolit so với tổng hàm lượng Al nằm trong khoảng từ 0,2 đến 0,9 và
- (d) đường kính mầm tinh thể nằm trong khoảng từ 30 đến 100 nm.

FIG. 1

