



(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)



1-0025408

(51)⁷ **B01J 31/34; C10G 45/12; B01J 37/02; (13) B**
B01J 37/08; B01J 29/16; B01J 35/10

(21) 1-2015-04016

(22) 03/03/2014

(86) PCT/JP2014/055266 03/03/2014

(87) WO 2014/156486 A1 02/10/2014

(30) 2013-062267 25/03/2013 JP

(45) 25/09/2020 390

(43) 25/01/2016 334A

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

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

(72) NAKAJIMA Nobumasa (JP); HASHIMOTO Minoru (JP); YOSHINARI Motoki (JP); FUJIKAWA Takashi (JP).

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

(54) CHẤT XÚC TÁC LOẠI LƯU HUỖNH BẰNG HYĐRO CHO DẦU ĐIÊZEN VÀ PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ BẰNG HYĐRO CHO DẦU ĐIÊZEN

(57) Sáng chế đề cập đến chất xúc tác là chất xúc tác loại lưu huỳnh bằng hydro, mà mang một hoặc nhiều kim loại được lựa chọn từ nhóm bao gồm các nguyên tố trong Nhóm 6 của bảng tuần hoàn mở rộng, một hoặc nhiều kim loại được lựa chọn từ nhóm bao gồm các nguyên tố trong Nhóm 9 hoặc Nhóm 10 của bảng tuần hoàn mở rộng, phospho, và axit hữu cơ trên nền mang oxit phức hợp có hàm lượng đặc trưng của cả nhôm oxit và zeolit HY có kích thước vi tinh thể đặc trưng và tương tự. Chất xúc tác bao gồm kim loại Nhóm 6 với lượng là 10% khối lượng đến 40% khối lượng, kim loại Nhóm 9 hoặc Nhóm 10 với lượng là 1% khối lượng đến 15% khối lượng, và phospho dưới dạng oxit tính theo chất xúc tác với lượng là 1,5% khối lượng đến 8% khối lượng. Chất xúc tác bao gồm cacbon thu được từ axit hữu cơ và đối với 1 mol của nguyên tố kim loại Nhóm 9 hoặc nguyên tố kim loại Nhóm 10 dưới dạng nguyên tố tính theo chất xúc tác với lượng là 0,8% khối lượng đến 7 % khối lượng, và bao gồm axit hữu cơ với lượng là 0,2 mol đến 1,2 mol. Diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ, và đường kính lỗ trung bình trong phân bố lỗ nằm trong các khoảng cụ thể.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chất xúc tác loại lưu huỳnh bằng hydro cho dầu diesel và phương pháp xử lý bằng hydro cho dầu diesel bằng cách sử dụng chất xúc tác này. Cụ thể là, sáng chế đề cập đến chất xúc tác loại lưu huỳnh bằng hydro có hoạt tính tuyệt vời, có khả năng làm giảm hàm lượng lưu huỳnh và hàm lượng nitơ trong dầu diesel so với trường hợp có sử dụng loại chất xúc tác này trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong những năm gần đây, có xu hướng toàn cầu theo hướng các giá trị điều chỉnh chất lượng khắt khe hơn đối với dầu diesel để làm cải thiện môi trường khí quyển. Đặc biệt là, do có vấn đề là hàm lượng lưu huỳnh trong dầu diesel có thể ảnh hưởng bất lợi đến độ bền của các thiết bị sau xử lý mong đợi là các biện pháp đối phó chống lại khí thải, như các chất xúc tác oxy hóa, các chất xúc tác khử nitơ oxit (NO_x), và các bộ lọc thành phần thải diesel loại tái sinh liên tục, nên cần làm giảm hàm lượng lưu huỳnh trong dầu diesel.

Trong bối cảnh như trên, đã chú trọng phát triển công nghệ loại lưu huỳnh triệt để hầu như loại bỏ hầu hết hàm lượng lưu huỳnh trong dầu diesel. Công nghệ thông thường làm giảm hàm lượng lưu huỳnh trong dầu diesel là sử dụng các điều kiện vận hành khắc nghiệt để loại lưu huỳnh bằng hydro, chẳng hạn, nhiệt độ phản ứng và vận tốc thể tích sản phẩm lỏng theo giờ. Tuy nhiên, khi nhiệt độ phản ứng tăng cao, thì các chất chứa cacbon kết tủa trên chất xúc tác và hoạt tính của chất xúc tác nhanh chóng bị suy giảm. Ngoài ra, khi vận tốc thể tích sản phẩm lỏng theo giờ giảm đi, thì khả năng loại lưu huỳnh được cải thiện nhưng khả năng làm sạch bị giảm. Do vậy, cần mở rộng quy mô nhà máy.

Do đó, cách tốt nhất đạt được sự loại lưu huỳnh triệt để của dầu diesel mà không sử dụng các điều kiện vận hành khắc nghiệt là phát triển chất xúc tác có hoạt tính loại lưu huỳnh tuyệt vời. Trong những năm gần đây, nhiều nghiên

cứu đã được thực hiện trên các dạng kim loại hoạt tính, các phương pháp tẩm kim loại hoạt tính, những phương pháp làm cải thiện các nền mang chất xúc tác, điều chỉnh cấu trúc lỗ của chất xúc tác, các phương pháp hoạt hóa, và tương tự, và các chất xúc tác mới để đẩy mạnh sự loại lưu huỳnh triệt để đã được đề xuất. Chẳng hạn, tài liệu sáng chế 1 bộc lộ chất xúc tác loại lưu huỳnh bằng hydro mà mang các kim loại hoạt tính, phospho, và axit hữu cơ trên nền mang oxit vô cơ chứa nhôm oxit hoặc thu được bằng cách kết hợp zeolit, bo oxit, silic oxit, zircon oxit hoặc chất tương tự vào nhôm oxit.

Tài liệu phi sáng chế 1 bộc lộ chất xúc tác $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ chứa zedlit Y có kích thước nano để loại lưu huỳnh triệt để bằng hydro và loại nitơ bằng hydro điêzen.

Tài liệu trích dẫn

Tài liệu sáng chế 1: Công bố đơn quốc tế đơn số WO 2004/054712

Tài liệu phi sáng chế 1: Journal of Natural Gas Chemistry 2011, 20(4), Trang 441 đến 448.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề được giải quyết bởi sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất chất xúc tác loại lưu huỳnh bằng hydro có khả năng được sản xuất bằng phương pháp đơn giản và tiến hành loại lưu huỳnh triệt để đối với hàm lượng lưu huỳnh trong dầu điêzen mà không cần các điều kiện vận hành khắc nghiệt, và phương pháp xử lý bằng hydro cho dầu điêzen có sử dụng chất xúc tác loại lưu huỳnh bằng hydro.

Phương pháp giải quyết vấn đề

Trong bối cảnh này, kết quả của những nghiên cứu kỹ lưỡng là các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng khi các nghiên cứu được thực hiện bằng cách kết hợp zeolit có các đặc tính vật lý khác nhau với nền mang gốc nhôm oxit để tiến hành phản ứng loại lưu huỳnh bằng hydro, việc sử dụng zeolit HY có các đặc tính vật lý riêng trong số các zeolit khác nhau dẫn đến tiến trình phản ứng loại lưu huỳnh bằng hydro có hiệu quả đối với dầu điêzen, so với trường hợp sử dụng các zeolit khác. Kết quả của sự nghiên cứu sâu thêm được thực hiện dựa

trên các phát hiện này là, đã phát hiện ra rằng mục đích ở trên có thể đạt được bằng cách đặt một lượng định trước axit hữu cơ so với các kim loại hoạt tính theo nền mang thu được bằng cách kết hợp zeolit HY có các đặc tính vật lý riêng với gốc nhôm oxit và kiểm soát các đặc tính vật lý của chất xúc tác như là đường kính lỗ trung bình. Do vậy, sáng chế được hoàn thành.

Đó là, theo khía cạnh thứ nhất, sáng chế đề xuất chất xúc tác loại lưu huỳnh bằng hydro cho dầu diesel mà mang một hoặc nhiều kim loại được lựa chọn từ nhóm bao gồm các nguyên tố trong Nhóm 6 của bảng tuần hoàn mở rộng, một hoặc nhiều kim loại được lựa chọn từ nhóm bao gồm các nguyên tố trong Nhóm 9 hoặc 10 của bảng tuần hoàn mở rộng, phospho, và axit hữu cơ trên nền mang oxit phức hợp chứa nhôm oxit với lượng là 80% khối lượng đến 99,5% khối lượng, và zeolit HY với lượng là 0,5% khối lượng đến 20% khối lượng, chất xúc tác bao gồm: một hoặc nhiều kim loại được lựa chọn từ nhóm bao gồm các nguyên tố trong Nhóm 6 dưới dạng oxit tính theo chất xúc tác với lượng là 10% khối lượng đến 40% khối lượng; một hoặc nhiều kim loại được lựa chọn từ nhóm bao gồm các nguyên tố trong Nhóm 9 hoặc 10 dưới dạng oxit tính theo chất xúc tác với lượng là 1% khối lượng đến 15% khối lượng; phospho dưới dạng oxit tính theo chất xúc tác với lượng là 1,5% khối lượng đến 8% khối lượng; cacbon thu được từ axit hữu cơ dưới dạng nguyên tố tính theo chất xúc tác với lượng là 0,8% khối lượng đến 7% khối lượng; và axit hữu cơ với lượng là 0,2 mol đến 1,2 mol cho mỗi 1 mol của một hoặc nhiều kim loại được lựa chọn từ nhóm bao gồm các nguyên tố trong Nhóm 9 hoặc 10 của bảng tuần hoàn mở rộng, trong đó axit hữu cơ này hầu như không chứa lưu huỳnh và trong đó diện tích bề mặt riêng được đo bằng phương pháp hấp phụ nitơ là từ $110 \text{ m}^2/\text{g}$ đến $300 \text{ m}^2/\text{g}$, thể tích lỗ được đo bằng phương pháp thẩm thủy ngân là từ $0,3 \text{ ml/g}$ đến $0,6 \text{ ml/g}$, đường kính lỗ trung bình được đo bằng phương pháp thẩm thủy ngân là từ $6,5 \text{ nm}$ đến 14 nm , và zeolit HY có (a) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (tỷ lệ mol) là 3 đến 10, (b) hằng số mạng tinh thể là $2,435 \text{ nm}$ đến $2,465 \text{ nm}$, (c) tỷ lệ mol của Al trong bộ khung zeolit so với toàn bộ Al là từ 0,2 đến 0,9, và (d) đường kính vi tinh thể là từ 30 nm đến 100 nm .

Thêm nữa, theo khía cạnh thứ hai, sáng chế đề xuất phương pháp xử lý bằng hydro cho dầu diesel bao gồm: cho phân đoạn dầu diesel phản ứng có xúc tác dưới sự có mặt của chất xúc tác loại lưu huỳnh bằng hydro theo khía cạnh thứ nhất, trong đó các điều kiện là như được chỉ ra ở điểm 4.

Hiệu quả của sáng chế

Vì chất xúc tác loại lưu huỳnh bằng hydro cho dầu diesel theo sáng chế có hoạt tính loại lưu huỳnh cao, nên hàm lượng lưu huỳnh trong phân đoạn dầu diesel có thể giảm đi đáng kể.

Ngoài ra, vì các điều kiện phản ứng có thể được thiết lập hầu như là giống nhau hoặc ôn hòa hơn so với các điều kiện phản ứng khi xử lý bằng hydro trong lĩnh vực kỹ thuật, nên chất xúc tác loại lưu huỳnh bằng hydro cho dầu diesel theo sáng chế có thể được chuyển đổi thành chất xúc tác loại lưu huỳnh bằng hydro mà đã được sử dụng trong lĩnh vực kỹ thuật này mà không cải biến nhiều các thiết bị thông thường.

Thêm nữa, nguyên liệu gốc dầu diesel có hàm lượng lưu huỳnh thấp có thể dễ dàng được cung cấp bởi phương pháp xử lý bằng hydro cho dầu diesel sử dụng chất xúc tác loại lưu huỳnh bằng hydro cho dầu diesel theo sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Chất xúc tác loại lưu huỳnh bằng hydro cho dầu diesel theo sáng chế (dưới đây, đôi khi cũng được gọi là “chất xúc tác theo sáng chế”) là chất xúc tác mà mang một hoặc nhiều kim loại được lựa chọn từ nhóm bao gồm các nguyên tố trong Nhóm 6 của bảng tuần hoàn mở rộng (dưới đây, đôi khi được gọi là “kim loại Nhóm 6”), một hoặc nhiều kim loại được lựa chọn từ nhóm bao gồm các nguyên tố trong Nhóm 9 hoặc 10 của bảng tuần hoàn mở rộng (dưới đây, đôi khi được gọi là “kim loại Nhóm 9 hoặc 10”), phospho, và axit hữu cơ trên nền mang oxit phức hợp chứa nhôm oxit và zeolit HY có các đặc tính vật lý riêng, và là chất xúc tác loại lưu huỳnh bằng hydro cho dầu hydrocarbon có diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ, và đường kính lỗ trung bình nằm trong các khoảng cụ thể. Chất xúc tác loại lưu huỳnh bằng hydro có tuổi thọ dài làm cho việc xử lý bằng

hydro với mức loại lưu huỳnh đủ có thể ngay cả ở các điều kiện loại lưu huỳnh tương đối ôn hòa có thể thu được bằng cách sử dụng nền mang nhôm oxit bao gồm zeolit HY có các đặc tính vật lý riêng và kiểm soát các đặc tính vật lý như là diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ, và đường kính lỗ trung bình nằm trong các khoảng cụ thể.

< Zeolit HY >

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

(a) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (tỷ lệ mol) là từ 3 đến 10;

(b) hằng số mạng tinh thể là từ 2,435 nm đến 2,465 nm;

(c) tỷ lệ mol của Al trong bộ khung zeolit đối với toàn bộ Al là từ 0,2 đến 0,9; và

(d) đường kính vi tinh thể là từ 30 nm 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 sự phân tích thành phần hóa học nhờ quang phổ ICP.

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (tỷ lệ mol) khối bởi phân tích hợp phần hóa học của zeolit HY được sử dụng trong chất xúc tác theo sáng chế là từ 3 đến 10 và ưu tiên là từ 5 đến 8. Khi $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (tỷ lệ mol) là 3 hoặc lớn hơn, số lượng đủ các điểm hoạt hóa có thể được tạo ra sao cho việc đồng phân hóa các nhóm alkyl hoặc hydro hóa các vòng benzen trong các chất mà khó loại bỏ được thực hiện đầy đủ. Ngoài ra, khi $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (tỷ lệ mol) là 10 hoặc thấp hơn, dầu nguyên liệu (dầu diesel) khó crackinh và hiệu suất thu hồi lỏng có thể bị kìm hãm không bị giảm.

Zeolit HY được sử dụng trong sáng chế về cơ bản là có cùng cấu trúc tinh thể như cấu trúc của faujasit tự nhiên và có hợp phần được thể hiện dưới đây là oxit.

[Chem. 1]

$(0,02 \text{ đến } 1,0)\text{R}_{2/m}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (5 \text{ đến } 11)\text{SiO}_2 \cdot (5 \text{ đến } 8)\text{H}_2\text{O}$

R là Na, K, ion kim loại kiềm khác, hoặc ion kim loại kiềm thổ và m là hóa trị của R

(b) Hằng số mạng tinh thể

Hằng số mạng tinh thể (kích thước ô đơn vị) của zeolit HY có thể được đo sử dụng thiết bị nhiễu xạ tia X (XRD). Ở đây, “hằng số mạng tinh thể của zeolit HY” đề cập đến kích thước zeolit cấu thành đơn vị.

Hằng số mạng tinh thể của zeolit HY được sử dụng trong sáng chế là từ 2,435 nm đến 2,465 nm và ưu tiên là từ 2,440 nm đến 2,460 nm. Khi hằng số mạng tinh thể là 2,435 nm hoặc lớn hơn, số lượng của các nguyên tử Al (số lượng của các nguyên tử nhôm) cần thiết để tăng tốc sự đồng phân hóa các nhóm alkyl hoặc hydro hóa các vòng benzen trong các chất mà khó loại bỏ là thích hợp và khi hằng số mạng tinh thể là 2,465 nm hoặc nhỏ hơn, dầu nguyên liệu trên các vị trí axit bị kìm hãm không crackinh và sự kết tụ cacbon là nguyên nhân chính làm giảm hoạt tính có thể bị kìm hãm.

(c) Tỷ lệ mol của Al trong bộ khung zeolit so với toàn bộ Al

Số lượng mol của các nguyên tử nhôm trong bộ khung zeolit so với toàn bộ số lượng các nguyên tử nhôm của zeolit có thể được tính toán từ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (tỷ lệ mol) bởi sự phân tích hợp phần hóa học và hằng số mạng tinh thể sử dụng các biểu thức từ (A) đến (D) dưới đây. Biểu thức (A) là biểu thức được mô tả trong tài liệu của H.K. Beyeretal., J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, (81), 2899 (1985).

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

Trong biểu thức (A), a_0 là hằng số mạng tinh thể/nm,

N_{Al} là số lượng của các nguyên tử Al trên mỗi mạng đơn vị,

2,425 là hằng số mạng tinh thể khi toàn bộ các nguyên tử Al trong bộ khung mạng đơn vị được gỡ khỏi bộ khung, và

0,000868 là độ dốc của ($a_0 = 0,000868N_{\text{Al}} + 2,425$) là giá trị được tính toán thu được từ thực nghiệm và thu được khi a_0 và N_{Al} được điều chỉnh bằng biểu thức tuyến tính.

Biểu thức (B): [biểu thức tính (Si/Al)] = $(192 - N_{\text{Al}})/N_{\text{Al}}$

Trong biểu thức (B), 192 là số lượng của các nguyên tử của (Si + Al) trên mỗi hằng số mạng tinh thể của zeolit dạng Y.

Biểu thức (C): [giá trị phân tích hợp phần hóa học (Si/Al)] = [tỷ lệ mol (SiO₂/Al₂O₃)]/2

Biểu thức (D): [Al trong bộ khung zeolit]/[tổng bộ Al] = giá trị phân tích hợp phần hóa học [(Si/Al)]/[biểu thức tính (Si/Al)]

Tỷ lệ mol của các nguyên tử nhôm trong bộ khung zeolit so với tổng bộ các nguyên tử nhôm của zeolit HY được sử dụng trong sáng chế ([Al trong bộ khung zeolit]/[tổng bộ Al]) là từ 0,2 đến 0,9 và ưu tiên là từ 0,4 đến 0,7. Khi tỷ lệ mol [Al trong bộ khung zeolit]/[tổng bộ Al] nằm trong khoảng này, các vị trí axit trong đó sự đồng phân hóa hoặc hydro hóa thích hợp có thể đạt được được tạo ra. Như vậy, có thể thu hoạt tính loại lưu huỳnh mong muốn.

(d) Đường kính vi tinh thể

Đường kính vi tinh thể của zeolit HY được sử dụng trong chất xúc tác theo sáng chế được đo bằng cách sử dụng thiết bị nhiễu xạ tia X và được xác định như được thể hiện trong các mục từ (1) đến (4) dưới đây;

(1) đỉnh nhiễu xạ của zeolit được tính toán bằng cách sử dụng thiết bị nhiễu xạ tia X;

(2) các độ rộng nửa giá trị tương ứng của mặt phẳng (533), mặt phẳng (642), và mặt phẳng (555) thu được từ các đỉnh tương ứng với mặt phẳng (533), mặt phẳng (642), và mặt phẳng (555);

(3) các độ rộng nửa giá trị tương ứng của mặt phẳng (533), mặt phẳng (642), và mặt phẳng (555) được thế vào biểu thức Scherrer (E) để thu được kích thước của mỗi mặt phẳng; và

(4) giá trị trung bình của ba mặt phẳng thu được trong (3) được xác định là đường kính vi tinh thể của zeolit.

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

Trong biểu thức (E), D là đường kính vi tinh thể (Å) của zeolit,

K là hằng số Scherrer,

λ là bước sóng của tia X (nm),

β là độ rộng nửa giá trị (rad), và

θ là góc nhiễu xạ (°).

Đường kính vi tinh thể của zeolit HY được sử dụng trong sáng chế, mà thu được từ biểu thức (E), là từ 30 nm đến 100 nm và ưu tiên là từ 45 nm đến 95 nm. Khi đường kính vi tinh thể của zeolit nằm trong khoảng nêu trên, sự tích tụ cacbon là nguyên nhân chính làm giảm hoạt tính có thể được kìm hãm mà không gây ra chức năng tăng tốc đồng phân hóa hoặc hydro hóa. Ngoài ra, hiệu suất thu hồi lỏng có thể được kìm hãm không bị giảm do phản ứng phân hủy.

<Nền mang oxit phức hợp>

Trong chất xúc tác theo sáng chế, oxit vô cơ có nhôm oxit là thành phần chính và bao gồm zeolit HY được sử dụng làm nền mang. Cụ thể là, chất xúc tác theo sáng chế là chất xúc tác mang kim loại Nhóm 6, kim loại Nhóm 9 hoặc 10, phospho, và axit hữu cơ trên nền mang oxit phức hợp chứa nhôm oxit với lượng là 80% khối lượng đến 99,5% khối lượng, và zeolit HY với lượng là 0,5% khối lượng đến 20% khối lượng tính theo nền mang làm thành phần cơ bản.

Lượng của zeolit HY được phối trộn vào nền mang oxit phức hợp ưu tiên là từ 2% khối lượng đến 10% khối lượng và ưu tiên hơn là từ 4% khối lượng đến 8% khối lượng tính theo nền mang. Khi lượng của zeolit HY được phối trộn là quá ít hoặc quá nhiều, việc đúc chất xúc tác gặp khó khăn. Ngoài ra, khi lượng của zeolit HY được phối trộn là quá ít, các vị trí axit Bronsted hoặc các vị trí axit Lewis, mà là các vị trí axit trên chất xúc tác không được truyền đầy đủ. Khi lượng của zeolit HY được phối trộn là quá nhiều, sự phân tán ở mức cao của Mo có thể bị kìm hãm.

Nhôm oxit được sử dụng trong nền mang của chất xúc tác theo sáng chế là các nhôm oxit khác nhau, như là α -nhôm oxit, β -nhôm oxit, γ -nhôm oxit, và δ -nhôm oxit có thể được sử dụng. Tuy nhiên, nhôm oxit xốp và có diện tích bề mặt riêng lớn là được ưu tiên. Trong số các ví dụ này, γ -nhôm oxit là thích hợp. Độ tinh khiết của nhôm oxit là khoảng 98% khối lượng hoặc cao hơn và nhôm oxit có độ tinh khiết khoảng 99% khối lượng hoặc cao hơn ưu tiên là thích hợp. Các ví dụ về các tạp chất trong nhôm oxit bao gồm SO_4^{2-} , Cl^- , Fe_2O_3 , và Na_2O . Tuy nhiên, lượng các tạp chất này ít hơn là được ưu tiên hơn. Cụ thể là, toàn bộ lượng các tạp chất là 2% khối lượng hoặc ít hơn và ưu tiên là 1% khối lượng

hoặc ít hơn. Hàm lượng của mỗi tạp chất ưu tiên là như sau: $\text{SO}_4^{2-} < 1,5\%$ khối lượng, và Cl^- , Fe_2O_3 , $\text{Na}_2\text{O} < 0,1\%$ theo trọng lượng.

Diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ, và đường kính lỗ trung bình của nền mang nhôm oxit (nền mang oxit phức hợp) chứa zeolit HY không bị giới hạn cụ thể. Tuy nhiên, để thu chất xúc tác có hoạt tính loại lưu huỳnh bằng hydro cao đối với dầu diesel, diện tích bề mặt riêng là khoảng từ $230 \text{ m}^2/\text{g}$ đến $500 \text{ m}^2/\text{g}$ và ưu tiên là khoảng từ $300 \text{ m}^2/\text{g}$ đến $450 \text{ m}^2/\text{g}$, thể tích lỗ khoảng từ $0,5 \text{ ml/g}$ đến $1,0 \text{ ml/g}$ và ưu tiên là khoảng từ $0,6 \text{ ml/g}$ đến $1,0 \text{ ml/g}$, và đường kính lỗ trung bình khoảng từ 6 nm đến 12 nm và ưu tiên là khoảng từ $6,5 \text{ nm}$ đến 11 nm . Lý do như sau.

Được cho rằng trong dung dịch tắm, kim loại Nhóm 6 và kim loại Nhóm 9 hoặc 10 tạo ra các phức chất (kim loại Nhóm 6 được kết hợp với axit phosphoric để tạo ra axit đa dị và kim loại Nhóm 9 hoặc 10 được kết hợp với axit hữu cơ để tạo ra phức chất kim loại hữu cơ). Do đó, trong trường hợp trong đó diện tích bề mặt riêng của nền mang quá nhỏ, khó phân tán mỗi kim loại ở mức độ cao ở bước tắm bởi sự chồng kênh của phức chất. Kết quả là, sẽ khó kiểm soát chính xác sự hình thành của các vị trí hoạt hóa ở trên (như là pha CoMoS, và pha NiMoS) ngay cả khi chất xúc tác thu được được đưa đi xử lý sulfua hóa. Trong nền mang oxit phức hợp, khi diện tích bề mặt riêng là khoảng $230 \text{ m}^2/\text{g}$ hoặc lớn hơn, các kim loại hoạt tính thể hiện khả năng phân tán tốt và chất xúc tác có hoạt tính loại lưu huỳnh cao có thể thu được.

Mặt khác, khi diện tích bề mặt riêng là $500 \text{ m}^2/\text{g}$ hoặc nhỏ hơn, nền mang không có đường kính lỗ rất nhỏ và do đó tạo ra chất xúc tác cũng không có đường kính lỗ nhỏ, là trường hợp được ưu tiên. Khi đường kính lỗ của chất xúc tác nhỏ, hoạt tính loại lưu huỳnh của nó giảm đi bởi vì sự khuếch tán của các hợp chất lưu huỳnh vào các lỗ của chất xúc tác là không đủ.

Trong nền mang oxit phức hợp, khi lượng dung môi thấm vào các lỗ khi thể tích lỗ quá nhỏ, các hợp chất của các kim loại hoạt tính thể hiện độ hòa tan kém, dẫn đến khả năng phân tán kim loại bị giảm tạo ra chất xúc tác có hoạt tính kém. Trong trường hợp trong đó thể tích lỗ là khoảng $0,5 \text{ ml/g}$ hoặc lớn hơn và

chất xúc tác được điều chế bằng phương pháp tẩm thông thường, lượng đủ của dung môi có thể thấm vào thể tích lỗ. Ngoài ra, kỹ thuật bổ sung lượng lớn axit như là axit nitric là có hiệu quả tăng cường độ hòa tan của các hợp chất của các kim loại hoạt tính. Tuy nhiên, khi axit được bổ sung với lượng quá lớn, nền mang có diện tích bề mặt riêng rất nhỏ và giảm đặc tính loại lưu huỳnh trong một số trường hợp. Khi thể tích lỗ của nền mang oxit phức hợp là khoảng 1,0 ml/g hoặc nhỏ hơn, nền mang có diện tích bề mặt riêng đủ và các hợp chất của các kim loại hoạt tính thể hiện khả năng phân tán tốt. Như vậy, chất xúc tác có hoạt tính loại lưu huỳnh cao có thể thu được.

Khi đường kính lỗ của chất xúc tác nhỏ, sự khuếch tán của các hợp chất lưu huỳnh vào các lỗ chất xúc tác là không đủ và do đó hoạt tính loại lưu huỳnh có thể giảm đi. Khi đường kính lỗ của nền mang oxit phức hợp là khoảng 6 nm hoặc lớn hơn, các kim loại hoạt tính được mang trên nền mang oxit phức hợp và do đó chất xúc tác có đường kính lỗ đáp ứng có thể thu được. Mặt khác, khi diện tích bề mặt riêng của chất xúc tác nhỏ, các kim loại hoạt tính thể hiện khả năng phân tán kém và hoạt tính loại lưu huỳnh có thể bị giảm đi. Khi đường kính lỗ của nền mang oxit phức hợp là khoảng 12 nm hoặc nhỏ hơn, chất xúc tác có diện tích bề mặt riêng đáp ứng có thể thu được.

Nền mang oxit phức hợp có thể chứa các oxit vô cơ như là bo oxit, silic oxit, silic oxit-nhôm oxit, titan oxit, và zircon oxit, khác với nhôm oxit và zeolit HY trong khoảng đáp ứng các đặc tính vật lý của nền mang hoặc các đặc tính vật lý của chất xúc tác hoàn thiện.

Nền mang oxit phức hợp theo sáng chế được điều chế nhờ bước nung ở nhiệt độ từ 580°C đến 700°C trong thời gian 1,5 giờ đến 3 giờ. Chất xúc tác theo sáng chế được điều chế chỉ bằng sấy ở 200°C hoặc thấp hơn sau khi các thành phần hoạt hóa được mang trên nền mang oxit phức hợp, như được mô tả dưới đây. Do đó, các đặc tính cơ học của chất xúc tác (như là độ bền chống nén vỡ mép và mật độ khối nén chặt) sẽ được mô tả dưới đây sẽ thu được bằng cách nung nền mang oxit phức hợp. Do đó, khi nung được thực hiện ở nhiệt độ thấp hơn 580°C trong khoảng thời gian ngắn hơn 1,5 giờ, không thể thu được độ bền

cơ học đủ. Ngay cả khi nung được thực hiện ở nhiệt độ cao hơn 700°C trong khoảng thời gian dài hơn 3 giờ, không chỉ các hiệu quả nung bị bão hòa mà còn có thể xảy ra sự cô đặc mà các đặc tính của nền mang oxit phức hợp, như là diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ, và đường kính lỗ trung bình bị giảm.

<Chất xúc tác loại lưu huỳnh bằng hydro cho dầu diesel>

Trong chất xúc tác theo sáng chế, chỉ một trong số các kim loại Nhóm 6 có thể được mang trên nền mang oxit phức hợp hoặc hai hoặc nhiều kim loại Nhóm 6 có thể được mang trên nền mang oxit phức hợp. Kim loại Nhóm 6 được mang trên nền mang oxit phức hợp, là molypden và vonfram là được ưu tiên và molypden là đặc biệt ưu tiên.

Hàm lượng của kim loại Nhóm 6 của chất xúc tác theo sáng chế là từ 10% khối lượng đến 40% khối lượng và ưu tiên là khoảng từ 16% khối lượng đến 35% khối lượng dưới dạng oxit tính theo chất xúc tác. Hàm lượng của 10% khối lượng hoặc lớn hơn của kim loại Nhóm 6 dưới dạng oxit tính theo chất xúc tác là đủ để tạo ra hiệu quả cho kim loại Nhóm 6 và là được ưu tiên. Ngoài ra, khi hàm lượng là 40% khối lượng hoặc thấp hơn dưới dạng oxit tính theo chất xúc tác, sự kết tụ của hợp chất kim loại Nhóm 6 không xảy ra trong bước tắm kim loại Nhóm 6 (mang), dẫn đến khả năng phân tán tốt của kim loại Nhóm 6. Thêm nữa, hoạt tính xúc tác được tăng cường được quan sát thấy bởi vì hàm lượng của kim loại Nhóm 6 không vượt quá giới hạn cho sự phân tán hiệu quả và diện tích bề mặt của chất xúc tác không giảm đáng kể, như vậy trường hợp này là được ưu tiên.

Trong chất xúc tác theo sáng chế, chỉ một trong số các kim loại Nhóm 9 và 10 có thể được mang trên nền mang oxit phức hợp hoặc hai hoặc nhiều kim loại trong số các kim loại Nhóm 9 và 10 có thể được mang trên nền mang oxit phức hợp. Các kim loại Nhóm 9 và 10 được mang trên nền mang oxit phức hợp như coban và niken là được ưu tiên.

Hàm lượng của kim loại Nhóm 9 hoặc 10 của chất xúc tác theo sáng chế là từ 1% khối lượng đến 15% khối lượng và ưu tiên là khoảng từ 3% khối lượng đến 8% khối lượng dưới dạng oxit tính theo chất xúc tác. Khi hàm lượng của

kim loại Nhóm 9 hoặc 10 là 1% khối lượng hoặc lớn hơn dưới dạng oxit tính theo chất xúc tác, các vị trí hoạt hóa cho các kim loại Nhóm 9 và 10 có thể thu được đủ và vì vậy trường hợp này là được ưu tiên. Khi hàm lượng của kim loại Nhóm 9 hoặc 10 là 15% khối lượng hoặc thấp hơn dưới dạng oxit tính theo chất xúc tác, sự kết tụ hợp chất kim loại Nhóm 9 hoặc 10 không xuất hiện trong bước tẩy kim loại Nhóm 9 hoặc 10 (mang), dẫn đến khả năng phân tán tốt của kim loại Nhóm 9 hoặc 10. Ngoài ra, được cho rằng loại CoO , NiO , và tương tự, là các tiền chất đối với các loại như Co_9S_8 và Ni_3S_2 , mà là loại kim loại bất hoạt của các kim loại Nhóm 9 và 10, và thêm nữa loại spinel Co, loại spinel Ni hoặc tương tự được kết hợp vào các mạng nền mang không được tạo ra. Do đó, hoạt tính xúc tác được cải thiện được quan sát và do đó trường hợp này là được ưu tiên.

Khi cả coban và niken là các kim loại Nhóm 9 và 10 được mang trên nền mang, các kim loại mong muốn được sử dụng sao cho tỷ lệ của $\text{Co}/(\text{Ni} + \text{Co})$ là nằm trong khoảng từ 0,6 đến 1 và ưu tiên hơn là nằm trong khoảng từ 0,7 đến 1. Khi tỷ lệ là 0,6 hoặc lớn hơn, tiền chất cốc không được tạo ra trên Ni, và như vậy, các vị trí hoạt hóa về mặt xúc tác không bị phủ bởi cốc. Kết quả là, hoạt tính không giảm đi và trường hợp này là được ưu tiên.

Tỷ lệ khối lượng tối ưu giữa kim loại Nhóm 9 hoặc 10 và kim loại Nhóm 6, mà có trong các lượng tương ứng được thể hiện ở trên, là tỷ lệ $[\text{kim loại Nhóm 9 hoặc 10}]/([\text{kim loại Nhóm 9 hoặc 10}] + [\text{kim loại Nhóm 6}])$ dưới dạng oxit ưu tiên là từ 0,1 đến 0,25. Khi tỷ lệ là 0,1 hoặc lớn hơn, sự hình thành pha CoMoS , pha NiMoS , hoặc tương tự, mà được cho là các vị trí hoạt hóa để loại lưu huỳnh, không được kìm hãm, và mức độ cải thiện hoạt tính loại lưu huỳnh được tăng cường. Như vậy, trường hợp này là được ưu tiên. Khi tỷ lệ là 0,25 hoặc nhỏ hơn, sự hình thành của dạng bất hoạt được nêu ở trên của coban hoặc niken (loại Co_9S_8 hoặc Ni_3S_2) bị kìm hãm và hoạt tính xúc tác được cải thiện. Như vậy, trường hợp này là được ưu tiên.

Hàm lượng của phospho của chất xúc tác theo sáng chế là từ 1,5% khối lượng đến 8% khối lượng, ưu tiên là từ 2% khối lượng đến 6% khối lượng, và

ưu tiên hơn là từ 3% khối lượng đến 6% khối lượng dưới dạng oxit tính theo chất xúc tác. Khi hàm lượng của phospho là 1,5% khối lượng hoặc lớn hơn, axit đa dị của kim loại Nhóm 6 được tạo ra trên bề mặt của chất xúc tác và phospho không tạo ra axit đa dị phân tán trên bề mặt của nhôm oxit. Như vậy, giả định rằng dạng các tinh thể MoS_2 đa lớp được phân tán ở mức cao trong bước tiền sulfua hóa và các vị trí hoạt hóa được nêu ở trên để loại lưu huỳnh có thể được bố trí đủ. Như vậy, trường hợp này là được ưu tiên. Đặc biệt là, để cho phép chất xúc tác có các lớp được dần mỏng của disulfua kim loại Nhóm 6 như là molybden disulfua với số lượng 2,5 đến 5 theo trung bình sau khi tiền sulfua hóa ở trên, thì hàm lượng của phospho cần được thiết lập là 1,5% khối lượng hoặc cao hơn. Mặt khác, khi lượng phospho là 8% khối lượng hoặc ít hơn, kim loại Nhóm 6 tạo ra đủ axit đa dị trên bề mặt của chất xúc tác và phospho không tạo ra axit đa dị phân tán trên bề mặt nhôm oxit và không bao phủ các vị trí hoạt hóa có chất lượng cao ở trên để loại lưu huỳnh trong khi bước tiền sulfua hóa để hoạt tính không bị giảm và do đó trường hợp này là được ưu tiên.

Khi molybden được sử dụng làm kim loại Nhóm 6, trong hàm lượng của thành phần phospho, tỷ lệ khối lượng tối ưu giữa molybden và phospho là các kim loại hoạt tính là tỷ lệ mà $[\text{P}_2\text{O}_5]/[\text{MoO}_3]$ ưu tiên là từ 0,07 đến 0,3 và ưu tiên hơn là từ 0,09 đến 0,25. Khi tỷ lệ khối lượng giữa molybden và phospho là 0,07 hoặc lớn hơn, từ hai lý do là sự thống nhất của coban và molybden đạt được và các lớp được dần mỏng của molybden disulfua có thể được tạo ra sau khi sulfua hóa, và do đó các vị trí hoạt hóa để loại lưu huỳnh, pha CoMoS và pha NiMoS , đặc biệt là các vị trí Loại II của pha CoMoS và pha NiMoS thể hiện hoạt tính loại lưu huỳnh cao trong số các vị trí hoạt hóa để loại lưu huỳnh là dễ dàng thu được và do đó chất xúc tác có hoạt tính cao được tạo ra. Như vậy, trường hợp này là được ưu tiên. Mặt khác, khi tỷ lệ khối lượng giữa molybden và phospho là 0,3 hoặc nhỏ hơn, diện tích bề mặt và thể tích lỗ của chất xúc tác không giảm đi và hoạt tính của chất xúc tác không bị giảm. Thêm nữa, sự thoái biến hoạt tính là ít có khả năng xảy ra do không tăng lượng axit và không xuất hiện kết tủa cacbon. Như vậy, khó gây ra sự thoái biến hoạt tính và vì vậy trường hợp này là

được ưu tiên.

Hàm lượng của cacbon thu được từ axit hữu cơ của chất xúc tác theo sáng chế là từ 0,8% khối lượng đến 7% khối lượng, ưu tiên là từ 1% khối lượng đến 6% khối lượng, và ưu tiên hơn là từ 1,5% khối lượng đến 6% khối lượng dưới dạng nguyên tố tính theo chất xúc tác. Cacbon là cacbon thu được từ axit hữu cơ, ưu tiên là axit xitric. Khi hàm lượng của cacbon thu được từ axit hữu cơ là 0,8% khối lượng hoặc lớn hơn, kim loại Nhóm 9 hoặc 10 tạo ra đủ hợp chất phức với axit hữu cơ trên bề mặt của chất xúc tác. Trong trường hợp này, được dự đoán là kim loại Nhóm 6 mà không ở dạng phức chất trong bước tiền sulfua hóa được sulfua hóa trước sự sulfua hóa của kim loại Nhóm 9 hoặc 10 trong bước tiền sulfua hóa, nhờ đó các vị trí hoạt hóa để loại lưu huỳnh (như là pha CoMoS và pha NiMoS) được tạo ra đủ và do đó loại Co_9S_8 hoặc Ni_3S_2 , là loại bất hoạt của các kim loại Nhóm 9 và 10, và loại spinel coban, spinel niken hoặc tương tự được kết hợp vào các mạng nền mang không được tạo ra, như vậy là trường hợp này là được ưu tiên.

Hàm lượng của cacbon thu được từ axit hữu cơ của chất xúc tác theo sáng chế là 7% khối lượng hoặc thấp hơn, và do đó kim loại Nhóm 9 hoặc 10 có thể tạo ra đủ hợp chất phức với axit hữu cơ trên bề mặt của chất xúc tác. Mặt khác, kim loại Nhóm 6 không tạo ra hợp chất phức với axit hữu cơ, và cacbon dư thu được từ axit hữu cơ không còn trên bề mặt của chất xúc tác. Như vậy, trường hợp này là được ưu tiên. Khi kim loại Nhóm 6 tạo ra phức chất với axit hữu cơ, kim loại Nhóm 6 được sulfua hóa đồng thời với sự sulfua hóa của kim loại Nhóm 9 hoặc 10 ở thời điểm hoạt hóa (sulfua hóa). Được dự đoán là trong khi sulfua hóa, các vị trí hoạt hóa để loại lưu huỳnh (như là pha CoMoS và pha NiMoS) không được tạo ra đủ và điều này dẫn đến sự hình thành loại Co_9S_8 hoặc Ni_3S_2 , là loại bất hoạt của các kim loại Nhóm 9 và 10. Thêm nữa, cacbon dư là nguyên nhân làm giảm hoạt tính bởi vì cacbon bao phủ các vị trí hoạt hóa loại lưu huỳnh trong suốt giai đoạn sulfua hóa như là chất độc cho chất xúc tác.

Để tăng cường hoạt tính hydro hóa và hoạt tính loại lưu huỳnh cho dầu diesel, chất xúc tác theo sáng chế được điều chế như được mô tả ở trên nên có

hợp phần được mô tả ở trên và diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ và đường kính lỗ trung bình phải được kiểm soát để có các giá trị dưới đây. Khi các đặc tính vật lý như là diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ và đường kính lỗ trung bình được kiểm soát để nằm trong các khoảng cụ thể, có thể thu được chất xúc tác loại lưu huỳnh đặc tính cao mà tạo điều kiện đạt được phản ứng loại lưu huỳnh triệt để mà không sử dụng các điều kiện phản ứng khắc khe ngay cả ở các điều kiện loại lưu huỳnh tương đối ôn hòa.

Diện tích bề mặt riêng của chất xúc tác theo sáng chế [diện tích bề mặt riêng Braunauer-Emmett-Taylor (diện tích bề mặt riêng BET) được đo bằng phương pháp hấp phụ nitơ] là từ $110 \text{ m}^2/\text{g}$ đến $300 \text{ m}^2/\text{g}$, ưu tiên là từ $120 \text{ m}^2/\text{g}$ đến $200 \text{ m}^2/\text{g}$, và ưu tiên hơn là từ $130 \text{ m}^2/\text{g}$ đến $180 \text{ m}^2/\text{g}$. Khi diện tích bề mặt riêng là $110 \text{ m}^2/\text{g}$ hoặc lớn hơn, được cho rằng kim loại Nhóm 6 và kim loại Nhóm 9 hoặc 10, mỗi loại được cho là tạo ra các phức chất (kim loại Nhóm 6 được phối hợp với axit phosphoric để tạo ra axit đa dị, trong khi kim loại Nhóm 9 hoặc 10 được phối hợp với axit hữu cơ để tạo ra phức chất kim loại hữu cơ), và mỗi loại ở trạng thái phân tán đủ cao trên bề mặt của chất xúc tác ngay cả khi mỗi phức chất kim loại là lớn. Kết quả là, dễ dàng kiểm soát chính xác sự hình thành các vị trí hoạt hóa nêu trên nhờ xử lý sulfua hóa, nhờ đó chất xúc tác có hoạt tính loại lưu huỳnh cao được tạo ra. Do đó, trường hợp này là được ưu tiên. Mặt khác, khi diện tích bề mặt riêng là $300 \text{ m}^2/\text{g}$ hoặc nhỏ hơn, đường kính lỗ trở nên không quá nhỏ và đường kính lỗ của chất xúc tác là không quá nhỏ. Như vậy, ở thời điểm xử lý bằng hydro, sự khuếch tán của các hợp chất lưu huỳnh vào các lỗ chất xúc tác là đủ và hoạt tính loại lưu huỳnh không bị giảm. Do đó, trường hợp này là được ưu tiên.

Thể tích lỗ của chất xúc tác theo sáng chế được đo bằng phương pháp thấm thủy ngân là từ $0,3 \text{ ml/g}$ đến $0,6 \text{ ml/g}$ và ưu tiên là từ $0,3 \text{ ml/g}$ đến $0,5 \text{ ml/g}$. Khi thể tích lỗ là $0,3 \text{ ml/g}$ hoặc lớn hơn, chất xúc tác có đủ hoạt tính loại lưu huỳnh ở thời điểm xử lý bằng hydro bởi vì sự khuếch tán các hợp chất lưu huỳnh trong các lỗ chất xúc tác là đủ, như vậy trường hợp này là được ưu tiên. Mặt khác, khi thể tích lỗ là $0,6 \text{ ml/g}$ hoặc nhỏ hơn, chất xúc tác không có diện

tích bề mặt riêng quá nhỏ và khả năng phân tán của các kim loại hoạt tính không bị giảm. Chất xúc tác thu được có hoạt tính loại lưu huỳnh cao và do đó trường hợp này là được ưu tiên.

Đường kính lỗ trung bình của chất xúc tác theo sáng chế, như được đo từ phân bố kích thước lỗ thu được bằng phương pháp thẩm thủy ngân, khoảng từ 6,5 nm đến 14 nm, ưu tiên là từ 9 nm đến 13 nm, và ưu tiên hơn là từ 9,6 nm đến 13 nm. Khi đường kính lỗ trung bình là 6,5 nm hoặc lớn hơn, các chất phản ứng dễ dàng khuếch tán vào các lỗ và do đó các phản ứng loại lưu huỳnh diễn ra hiệu quả, như vậy trường hợp này là được ưu tiên. Mặt khác, khi đường kính lỗ trung bình là 14 nm hoặc nhỏ hơn, sự khuếch tán vào các lỗ là tốt và diện tích bề mặt bên trong của các lỗ không giảm đi. Như vậy, diện tích bề mặt riêng hiệu quả của chất xúc tác không giảm đi và chất xúc tác thu được có hoạt tính được tăng cường. Như vậy, trường hợp này là được ưu tiên.

Để tăng số lượng các lỗ hiệu quả thỏa mãn các yêu cầu về lỗ được mô tả ở trên, phân bố đường kính lỗ của chất xúc tác, đó là, tỷ lệ các lỗ có đường kính nằm trong khoảng đường kính lỗ trung bình $\pm 1,5$ nm là 30% đến 75% toàn bộ thể tích lỗ, ưu tiên là 35% đến 70% của toàn bộ thể tích lỗ, và ưu tiên hơn là 40% đến 60% của toàn bộ thể tích lỗ. Khi tỷ lệ các lỗ có đường kính nằm trong khoảng đường kính lỗ trung bình $\pm 1,5$ nm là 75% hoặc thấp hơn, hợp chất được loại lưu huỳnh không bị giới hạn ở các hợp chất lưu huỳnh cụ thể và tất cả các hợp chất lưu huỳnh có thể được loại lưu huỳnh, như vậy trường hợp này là được ưu tiên. Mặt khác, khi tỷ lệ này là 30% hoặc lớn hơn, các lỗ không tham gia vào loại lưu huỳnh của dầu điêzen không tăng lên và, kết quả là, hoạt tính loại lưu huỳnh không giảm đi đáng kể. Như vậy, trường hợp này là được ưu tiên.

Hơn nữa, chất xúc tác theo sáng chế ưu tiên là chất xúc tác trong đó số lượng trung bình của các lớp được dàn mỏng của disulfua kim loại Nhóm 6 như là molypden disulfua được quan sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua sau khi xử lý sulfua hóa là từ 2,5 đến 5. Đó là, các lớp molypden disulfua này hoặc tương tự, mà được tạo ra trên nền mang oxit phức hợp, không những dùng để tăng diện tích tiếp xúc của chất xúc tác mà còn có các vị trí hoạt hóa, chẳng hạn,

pha CoMoS, pha NiMoS, hoặc tương tự, được tạo ra trên đó. Các chất xúc tác trong đó số lượng trung bình của các lớp được dàn mỏng như vậy là 2,5 hoặc lớn hơn không có tỷ lệ lớn các vị trí Loại I hoạt hóa thấp của pha CoMoS, pha NiMoS, hoặc tương tự và vì vậy có hoạt tính cao. Như vậy, trường hợp này là được ưu tiên. Mặt khác, các vị trí Loại II hoạt hóa cao của pha CoMoS, pha NiMoS, hoặc tương tự được tạo ra và số lượng tuyệt đối của các vị trí hoạt hóa không giảm đi trong các chất xúc tác trong đó số lượng trung bình các lớp được dàn mỏng là 5 hoặc ít hơn. Do đó, các chất xúc tác này thể hiện hoạt tính cao và vì vậy trường hợp này là được ưu tiên.

Hơn nữa, độ dài theo hướng mặt phẳng của các lớp disulfua của các kim loại Nhóm 6 như là molybden disulfua, được quan sát qua kính hiển vi điện tử truyền qua, thích hợp là từ 1 nm đến 3,5 nm, và ưu tiên là từ 2 nm đến 3,5 nm, tính trung bình. Độ dài theo hướng mặt phẳng trung bình là 1 nm hoặc dài hơn của các lớp disulfua của các kim loại Nhóm 6 là được ưu tiên bởi vì các kim loại Nhóm 9 và 10 như là coban và niken có thể tạo ra cấu trúc lưu huỳnh năm tọa độ loại hình chóp vuông do sự có mặt của các phân tử molybden disulfua hoặc tương tự không chỉ là các phân tử đơn, và do đó pha CoMoS, pha NiMoS, hoặc tương tự dùng làm các vị trí hoạt hóa có thể được tạo ra. Độ dài theo hướng mặt phẳng trung bình là 3,5 nm hoặc ngắn hơn của các lớp disulfua của các kim loại Nhóm 6 cũng được ưu tiên bởi vì số lượng tuyệt đối các phần biên không giảm đi do không tăng về kích thước của các tinh thể molybden disulfua hoặc tương tự và do đó các vị trí hoạt hóa của pha CoMoS, pha NiMoS, hoặc tương tự có thể đảm bảo số lượng đủ.

Đối với các hình ảnh của kính hiển vi điện tử truyền qua để phân tích, chúng có khả năng quan sát bằng mắt các tinh thể của kim loại Nhóm 6 disulfua như là molybden disulfua với số lượng là 200 trên mỗi kính trường được sử dụng hoặc nhiều hơn.

Các đặc tính xúc tác của chất xúc tác theo sáng chế không bị giới hạn cụ thể và các hình dạng khác nhau thường được sử dụng cho loại chất xúc tác này, chẳng hạn, hình trụ, hình ba thùy, và hình bốn thùy có thể được sử dụng. Đối với

kích thước của chất xúc tác theo sáng chế, thường là, đường kính ưu tiên là khoảng từ 1 mm đến 2 mm và độ dài ưu tiên là khoảng từ 2 mm đến 5 mm.

Độ bền cơ học của chất xúc tác theo sáng chế, dưới dạng độ bền chống nén vỡ cạnh (SCS), ưu tiên là khoảng 2 lbs/mm hoặc cao hơn. Khi SCS của chất xúc tác là thấp hơn giá trị đó, chất xúc tác được xếp vào bình phản ứng bị phá vỡ để sinh ra sự chênh lệch áp suất bên trong bình phản ứng, làm cho không thể tiến hành liên tục xử lý bằng hydro. Mật độ khối nén chặt (CBD) của chất xúc tác ưu tiên là từ 0,6 g/ml đến 1,2 g/ml.

Tình trạng phân bố của các kim loại hoạt tính trong chất xúc tác theo sáng chế ưu tiên là dạng đồng nhất trong đó các kim loại hoạt tính được phân bố đều trong chất xúc tác.

Để thu được chất xúc tác theo sáng chế có các đặc tính được mô tả ở trên, ưu tiên là phương pháp sản xuất được mô tả dưới đây được sử dụng.

Đó là, chất xúc tác thu được bằng phương pháp bao gồm mang ít nhất một trong số các kim loại Nhóm 6, ít nhất một trong số các kim loại Nhóm 9 và 10, phospho, và cacbon thu được từ axit hữu cơ với các lượng tương ứng được thể hiện ở trên trên nền mang oxit phức hợp bao gồm các thành phần được mô tả ở trên và có các đặc tính vật lý được mô tả ở trên sử dụng dung dịch (dung dịch tắm) chứa hợp chất bao gồm ít nhất một trong số các kim loại Nhóm 6, hợp chất bao gồm ít nhất một trong số các kim loại Nhóm 9 và 10, axit hữu cơ, và axit phosphoric, tiếp theo là sấy.

Cụ thể là, chẳng hạn, chất xúc tác thu được bằng phương pháp bao gồm tắm nền mang oxit phức hợp có các đặc tính vật lý được mô tả ở trên với dung dịch chứa các hợp chất này và sấy nền mang thu được ở nhiệt độ 200°C hoặc thấp hơn. Khi nền mang oxit phức hợp được sấy ở nhiệt độ 200°C hoặc thấp hơn, các vị trí loại lưu huỳnh có hoạt tính cao (các vị trí pha CoMoS Loại II, các vị trí pha NiMoS Loại II, và tương tự) có thể được kiểm soát một cách chính xác mà không tạo ra loại kim loại bất hoạt của các kim loại Nhóm 9 và 10 như là coban và niken.

Các ví dụ về hợp chất chứa kim loại Nhóm 6 được sử dụng trong dung

dịch tắm ở trên bao gồm molybden trioxit, axit molybdophosphoric, amoni molybdat, và axit molybdic. Molybden trioxit và axit molybdophosphoric là được ưu tiên. Các hợp chất như vậy được bổ sung vào dung dịch tắm với một lượng mà chất xúc tác thu được chứa kim loại Nhóm 6 với lượng nằm trong khoảng được thể hiện ở trên.

Các ví dụ về hợp chất chứa kim loại Nhóm 9 hoặc 10 được sử dụng trong dung dịch tắm ở trên bao gồm coban cacbonat, niken cacbonat, các hợp chất coban xitrat, các hợp chất niken xitrat, coban nitrat hexahydrat, và niken nitrat hexahydrat. Coban cacbonat, niken cacbonat, các hợp chất coban xitrat, và các hợp chất niken xitrat là được ưu tiên. Các hợp chất đặc biệt ưu tiên là các hợp chất coban xitrat và các hợp chất niken xitrat mà có tốc độ phân hủy thấp hơn khi so với coban cacbonat và niken cacbonat.

Đó là, khi tốc độ phân hủy cao, kim loại Nhóm 9 hoặc 10 như là coban hoặc niken tạo ra lớp riêng tách rời khỏi các lớp disulfua của các kim loại Nhóm 6 như là molybden disulfua, dẫn đến không tạo ra đủ pha CoMoS, pha NiMoS hoạt tính cao, hoặc tương tự. Ngược lại, khi tốc độ phân hủy thấp, pha hoạt tính cao như vậy có thể được tạo ra đủ ở các phần mép rìa của molybden disulfua hoặc tương tự.

Các ví dụ về các hợp chất coban xitrat ở trên bao gồm coban (II) xitrat ($\text{Co}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$), coban hydro xitrat ($\text{CoHC}_6\text{H}_5\text{O}_7$), và muối oxy coban xitrat ($\text{Co}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot \text{CoO}$). Các ví dụ về các hợp chất niken xitrat bao gồm xitrat niken ($\text{Ni}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$), niken hydro xitrat ($\text{NiHC}_6\text{H}_5\text{O}_7$), và muối oxy niken (II) xitrat ($\text{Ni}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot \text{NiO}$).

Các hợp chất xitrat của coban và niken có thể được sản xuất theo cách dưới đây. Trong trường hợp coban, các hợp chất thu được bằng cách hòa tan coban cacbonat trong dung dịch nước của axit xitric. Hợp chất axit xitric thu được bằng cách như vậy có thể được sử dụng trong điều chế chất xúc tác mà không loại bỏ nước khỏi đó.

Các hợp chất được bổ sung vào dung dịch tắm với một lượng mà chất xúc tác thu được chứa kim loại Nhóm 9 hoặc 10 với một lượng nằm trong

khoảng được thể hiện trên đây.

Các ví dụ về axit hữu cơ được sử dụng trong dung dịch tắm bao gồm axit xitric monohydrat, axit xitric khan, axit isoxitric, axit malic, axit tartaric, axit oxalic, axit suxinic, axit glutaric, axit adipic, axit benzoic, axit phtalic, axit isophtalic, axit salixylic, và axit malonic. Axit xitric monohydrat là được ưu tiên. Quan trọng là sử dụng các hợp chất hầu như không chứa lưu huỳnh làm các axit hữu cơ. Khi axit xitric được sử dụng làm axit hữu cơ, axit xitric có thể ở dạng axit xitric một mình hoặc có thể ở dạng hợp chất axit xitric với kim loại Nhóm 9 hoặc 10 như là coban hoặc niken.

Quan trọng là axit hữu cơ được bổ sung với một lượng mà cacbon còn lại trong hàm lượng như được nêu ở trên trong chất xúc tác thu được. Có lợi là lượng axit hữu cơ được bổ sung đối với kim loại Nhóm 9 hoặc 10 là lượng mà tỷ lệ mol của [axit hữu cơ]/[kim loại Nhóm 9 hoặc 10] là từ 0,2 đến 1,2, ưu tiên là từ 0,4 đến 1, và ưu tiên hơn là từ 0,6 đến 1. Tỷ lệ mol là 0,2 hoặc lớn hơn là được ưu tiên vì các vị trí hoạt hóa cho kim loại Nhóm 9 hoặc 10 thu được đủ. Khi tỷ lệ là 1,2 hoặc nhỏ hơn, dung dịch tắm không có độ nhớt cao như vậy. Do đó không mất nhiều thời gian cho bước mang và các kim loại hoạt tính có thể hoàn toàn thâm nhập vào bên trong của các viên nền mang, do đó đạt được trạng thái phân tán tốt của các kim loại hoạt tính. Như vậy, trường hợp này là được ưu tiên.

Hơn nữa, có lợi là lượng axit hữu cơ được bổ sung đối với toàn bộ lượng của kim loại Nhóm 6 và kim loại Nhóm 9 hoặc 10 là lượng mà tỷ lệ mol của [axit hữu cơ]/[(kim loại Nhóm 6) + (kim loại Nhóm 9 hoặc 10)] là từ 0,04 đến 0,22, ưu tiên là từ 0,05 đến 0,20, và ưu tiên hơn là từ 0,05 đến 0,18. Tỷ lệ mol là 0,35 hoặc nhỏ hơn là được ưu tiên bởi vì axit hữu cơ dư không tạo ra phức chất với kim loại không còn trên bề mặt của chất xúc tác. Khi axit hữu cơ còn trên bề mặt của chất xúc tác, axit có thể chảy ra cùng với dầu nguyên liệu trong bước sulfua hóa.

Các ví dụ về axit phosphoric được sử dụng trong dung dịch tắm bao gồm các axit phosphoric khác nhau, cụ thể là, axit orthophosphoric, axit

metaphosphoric, axit pyrophosphoric, axit triphosphoric, axit tetraphosphoric, axit polyphosphoric, và tương tự. Axit orthophosphoric là đặc biệt ưu tiên.

Đối với axit phosphoric, axit molybdophosphoric có thể được sử dụng, là hợp chất với kim loại Nhóm 6.

Trong trường hợp này, khi hàm lượng phospho trong chất xúc tác thu được thấp hơn giới hạn dưới được thể hiện trên đây, axit phosphoric được bổ sung thêm.

Khi hợp chất của kim loại Nhóm 6 hoặc hợp chất của kim loại Nhóm 9 hoặc 10 không hòa tan đủ trong dung dịch tắm, axit [như là axit nitric, hoặc axit hữu cơ (như là axit citric, axit malic hoặc axit tartaric)] có thể được sử dụng cùng với hợp chất. Axit hữu cơ ưu tiên được sử dụng. Khi axit hữu cơ được sử dụng, có các trường hợp trong đó cacbon thu được từ axit hữu cơ còn lại trong chất xúc tác thu được. Do đó, quan trọng là thiết lập hàm lượng cacbon trong chất xúc tác cần nằm trong khoảng được thể hiện ở trên.

Trong dung dịch tắm ở trên, dung môi được sử dụng để hòa tan các thành phần ở trên là nước.

Dung dịch tắm được điều chế bằng cách hòa tan các thành phần tương ứng được nêu ở trên trong nước. Ở thời điểm này, nhiệt độ có thể cao hơn 0°C đến 100°C hoặc thấp hơn. Miễn là nhiệt độ nằm trong khoảng này, các thành phần tương ứng ở trên có thể được hòa tan thỏa đáng trong nước.

Độ pH của dung dịch tắm ở trên ưu tiên là thấp hơn 5. Khi độ pH thấp hơn 5, lượng ion hydroxyl không tăng lên và khả năng kết hợp giữa axit hữu cơ và kim loại Nhóm 9 hoặc 10 được củng cố. Như vậy, sự hình thành phức chất của kim loại Nhóm 9 hoặc 10 được tăng tốc. Kết quả là, số lượng các vị trí hoạt hóa đối với sự loại lưu huỳnh (như là pha CoMoS và pha NiMoS) có thể tăng đáng kể và do đó trường hợp này là được ưu tiên.

Nền mang oxit vô cơ được tắm với dung dịch tắm được điều chế nhờ đó tích tụ các thành phần tương ứng ở trên có trong dung dịch tắm trên nền mang oxit vô cơ ở trên.

Bước tắm có thể được thực hiện dưới các điều kiện khác nhau. Tuy nhiên,

thường là, nhiệt độ tắm ưu tiên là cao hơn 0°C và thấp hơn 100°C , ưu tiên hơn là từ 10°C đến 50°C , và ưu tiên nhất là từ 15°C đến 30°C . Thời gian tắm ưu tiên là từ 15 phút đến 3 giờ, ưu tiên hơn là từ 20 phút đến 2 giờ, và ưu tiên nhất là từ 30 phút đến 1 giờ. Khi nhiệt độ tắm là quá cao, bước sấy có thể có trong khi tắm, dẫn đến sự không đồng đều về mức độ phân tán. Được ưu tiên là khuấy hỗn hợp trong khi tắm.

Sau khi tắm với dung dịch, hàm lượng nước được loại bỏ đến mức độ nhất định (tới mức LOI (lượng mất khi nung) là khoảng 50% hoặc thấp hơn) ở nhiệt độ trong phòng tới khoảng 80°C trong luồng nitơ hoặc không khí hoặc trong chân không. Sau đó, sấy được thực hiện trong luồng không khí hoặc nitơ hoặc trong chân không ở nhiệt độ 200°C hoặc thấp hơn, ưu tiên là từ 80°C đến 200°C trong khoảng thời gian 10 phút đến 24 giờ, ưu tiên hơn là từ 100°C đến 150°C trong khoảng thời gian 5 giờ đến 20 giờ.

Khi sấy được thực hiện ở nhiệt độ 200°C hoặc thấp hơn, axit hữu cơ, mà được cho là ở dạng phức chất với kim loại, không được giải phóng khỏi bề mặt của chất xúc tác. Kết quả, được dự đoán là dễ dàng kiểm soát một cách chính xác sự hình thành của các vị trí hoạt hóa ở trên (như là pha CoMoS và pha NiMoS) ở thời điểm xử lý sulfua hóa chất xúc tác thu được, và các loại Co_9S_8 , Ni_3S_2 , và tương tự mà là loại bất hoạt của coban và niken không được tạo ra và số lượng trung bình các lớp được dàn mỏng của kim loại Nhóm 6 disulfua như là molybden disulfua là từ 2,5 đến 5. Như vậy, chất xúc tác có hoạt tính loại lưu huỳnh cao được tạo ra và trường hợp này là được ưu tiên.

Tuy nhiên, khi sấy được thực hiện trong chân không, ưu tiên là sấy được thực hiện sao cho đáp ứng khoảng nhiệt độ ở trên về mặt áp suất ở 760 mmHg. Khoảng áp suất ở bước sấy là từ 300 mmHg đến 900 mmHg, ưu tiên là từ 700 mmHg đến 850 mmHg, ưu tiên hơn là từ 730 mmHg đến 800 mmHg, và ưu tiên nhất là áp suất khí quyển. Khi áp suất ở thời điểm sấy là 300 mmHg hoặc cao hơn, điểm sôi không đến 200°C về mặt áp suất ở 760 mmHg, như vậy là axit hữu cơ ở dạng phức chất với kim loại không dễ dàng được giải phóng. Axit hữu

cơ, mà được cho là ở dạng phức chất với kim loại, không được giải phóng khỏi bề mặt của chất xúc tác. Kết quả là, dễ dàng kiểm soát một cách chính xác sự hình thành các vị trí hoạt hóa ở trên (như là pha CoMoS và pha NiMoS) khi sulfua hóa chất xúc tác thu được, và các loại Co_9S_8 loại, Ni_3S_2 , và tương tự, mà là loại bất hoạt của coban và niken, không được tạo ra. Như vậy, chất xúc tác có hoạt tính loại lưu huỳnh cao được tạo ra và vì vậy trường hợp này là được ưu tiên.

<Phương pháp xử lý bằng hydro sử dụng chất xúc tác loại lưu huỳnh bằng hydro>

Chất xúc tác theo sáng chế có thể được sử dụng trong xử lý bằng hydro cho dầu diesel tương tự các chất xúc tác loại lưu huỳnh khác. Chất xúc tác theo sáng chế có hoạt tính loại lưu huỳnh rất cao và khi hầu như cùng các điều kiện phản ứng được sử dụng như các điều kiện phản ứng ở thời điểm xử lý bằng hydro của lĩnh vực kỹ thuật và các điều kiện phản ứng ôn hòa hơn được sử dụng, hàm lượng lưu huỳnh trong phân đoạn dầu diesel có thể giảm đi đáng kể.

Do đó, phân đoạn dầu diesel chứa các hợp chất lưu huỳnh cho tiếp xúc với chất xúc tác theo sáng chế dưới các điều kiện áp suất riêng phần hydro là 3 MPa đến 8 MPa, nhiệt độ là 300°C đến 420°C , và vận tốc thể tích sản phẩm lỏng theo giờ là 0,3 /giờ đến 5 /giờ, để loại lưu huỳnh cho phân đoạn dầu diesel và nhờ đó làm giảm các hợp chất lưu huỳnh bao gồm các thành phần khó loại lưu huỳnh, mà có trong dầu diesel.

Các ví dụ về các dầu (dầu nguyên liệu) được xử lý hydro bởi chất xúc tác theo sáng chế bao gồm các phân đoạn dầu diesel như là dầu diesel chưng cất trực tiếp, dầu diesel được crackinh có xúc tác, dầu gazoin được crackinh bằng nhiệt, dầu diesel được xử lý hydro, dầu diesel được loại lưu huỳnh, và dầu gazoin (VGO) chưng cất chân không. Các ví dụ tiêu biểu về các đặc tính của các dầu nguyên liệu như vậy bao gồm khoảng điểm sôi từ 150°C đến 450°C và hàm lượng lưu huỳnh là 5% khối lượng hoặc thấp hơn.

Để thực hiện phương pháp xử lý bằng hydro sử dụng chất xúc tác theo sáng chế ở quy mô thương mại, lớp chất xúc tác loại tầng cố định, tầng di động,

hoặc tầng sôi của chất xúc tác theo sáng chế có thể được tạo ra trong bình phản ứng. Sau đó, sự xử lý bằng hydro có thể được hoàn thành bằng cách đưa dầu nguyên liệu vào bình phản ứng này và cho phản ứng với dầu dưới các điều kiện được mô tả ở trên. Thông thường nhất là, lớp chất xúc tác tầng cố định được tạo ra trong bình phản ứng. Dầu nguyên liệu được đưa vào phần trên của bình phản ứng và cho đi qua tầng cố định từ phía trên xuống phía dưới của nó và dầu sản phẩm được xả từ phần dưới của bình phản ứng. Tuy nhiên, dầu nguyên liệu được đưa vào phần dưới của bình phản ứng và cho đi qua tầng cố định từ phía dưới lên phía trên và bên cạnh của nó và dầu sản phẩm được xả từ phần trên của bình phản ứng.

Phương pháp xử lý bằng hydro có thể là phương pháp xử lý hydro đơn tầng trong đó sự xử lý được thực hiện trong bình phản ứng đơn được xếp với chất xúc tác theo sáng chế, hoặc có thể là phương pháp xử lý hydro liên tiếp đa tầng trong đó một số bình phản ứng được xếp với chất xúc tác được sử dụng để thực hiện xử lý.

Trước khi được sử dụng (tức là, trước khi thực hiện phương pháp xử lý bằng hydro), chất xúc tác theo sáng chế được hoạt hóa bằng cách sulfua hóa trong bình phản ứng. Sự xử lý sulfua hóa được thực hiện sử dụng phần cất dầu mỏ chứa hợp chất lưu huỳnh và, được bổ sung vào đó, tác nhân sulfua hóa như là dimetyl đisulfua hoặc cacbon đisulfua, hoặc sử dụng hydro sulfua ở nhiệt độ 200°C đến 400°C, và ưu tiên là 250°C đến 350°C ở môi trường hydro có áp suất riêng phần hydro là áp suất thông thường hoặc cao hơn. Nhờ sự xử lý sulfua hóa được mô tả ở trên, chất xúc tác theo sáng chế tạo ra các lớp được dàn mỏng của kim loại Nhóm 6 đisulfua như là molypden đisulfua có số lớp được dàn mỏng trung bình là 2,5 đến 5 và độ dài theo hướng mặt phẳng trung bình là 1 nm đến 3,5 nm. Đồng thời, chất xúc tác tạo ra các vị trí hoạt hóa cao của pha CoMoS, pha NiMoS, và tương tự được tạo ra trong các phần mép rìa của molypden đisulfua hoặc tương tự.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Tiếp theo, các phương án và hiệu quả của sáng chế sẽ được mô tả cụ thể

hơn có dựa vào các ví dụ và các ví dụ so sánh nhưng sáng chế không bị giới hạn ở các ví dụ dưới đây.

Đầu tiên, phương pháp phân tích các đặc tính vật lý và hợp phần hóa học của các chất xúc tác trong các ví dụ và các ví dụ so sánh sẽ được thể hiện dưới đây.

<Diện tích bề mặt riêng>

Diện tích bề mặt riêng được đo bằng phương pháp BET dựa trên sự hấp phụ nitơ. Đối với thiết bị hấp phụ nitơ, thiết bị đo diện tích bề mặt (Belsorp 28) được sản xuất bởi Bell Japan Corporation được sử dụng.

<Thể tích lỗ, đường kính lỗ trung bình và phân bố lỗ> (dụng cụ được sử dụng)

Thể tích lỗ, đường kính lỗ trung bình, và phân bố lỗ được đo bằng phương pháp thẩm thủy ngân. Đối với thiết bị thẩm thủy ngân, thiết bị đo cỡ lỗ (MICROMERITICS AUTO-PORE 9200; được sản xuất bởi SHIMADZU CORPORATION) được sử dụng.

(Nguyên lý đo)

Phương pháp thẩm thủy ngân dựa trên các định luật về hoạt động mao dẫn. Trong trường hợp thủy ngân và các lỗ hình trụ, các định luật này được biểu diễn bởi biểu thức (F) dưới đây. Trong biểu thức (F), D là đường kính lỗ, P là áp suất tác động, γ là sức căng bề mặt, và θ là góc tiếp xúc. Thể tích của thủy ngân thấm vào các lỗ được đo là hàm số của áp suất tác động P. Sức căng bề mặt của thủy ngân trong các lỗ của chất xúc tác được thiết lập là 484 dyne/cm và góc tiếp xúc được thiết lập là 130 độ.

Biểu thức (F): $D = -(1/P)^4 \gamma \cos \theta$

Thể tích lỗ là toàn bộ thể tích của thủy ngân được thấm vào các lỗ trên mỗi gam chất xúc tác. Đường kính lỗ trung bình là giá trị trung bình của các D được tính toán là hàm số của P.

Phân bố lỗ là sự phân bố của D được tính toán là hàm số của P.

(Cách thức đo)

(1) Thiết bị khử khí gia nhiệt chân không được bật lên và xác nhận là

nhệt độ là 400°C và độ chân không là 5×10^{-2} Torr hoặc thấp hơn.

(2) Ống buret mẫu rỗng được đặt vào thiết bị khử khí gia nhiệt chân không.

(3) Khi độ chân không là 5×10^{-2} Torr hoặc thấp hơn, ống buret mẫu được đóng nút, được lấy ra khỏi thiết bị khử khí gia nhiệt chân không, và sau đó được làm nguội để đo trọng lượng.

(4) ống buret mẫu được nạp mẫu (chất xúc tác).

(5) ống buret mẫu được nạp mẫu được đặt vào thiết bị khử khí gia nhiệt chân không và được giữ trong 1 giờ hoặc lâu hơn sau khi độ chân không đạt 5×10^{-2} Torr hoặc thấp hơn.

(6) ống buret mẫu được nạp mẫu được lấy ra khỏi thiết bị khử khí gia nhiệt chân không và được làm mát và trọng lượng được đo để thu trọng lượng của mẫu.

(7) Mẫu được đặt vào ngăn của thiết bị AUTO-PORE 9200,

(8) Phép đo được tiến hành bởi thiết bị AUTO-PORE 9200,

<Phân tích hợp phần hóa học> (Dụng cụ được sử dụng và phương pháp phân tích)

Việc phân tích kim loại trong chất xúc tác được thực hiện bằng cách sử dụng thiết bị đo phổ phát xạ plasma ghép cặp cảm ứng (ICPS-2000; được sản xuất bởi SHIMADZU CORPORATION).

Lượng của kim loại được xác định bằng phương pháp đường cong định định cỡ tuyệt đối.

(Cách thức đo)

(1) 0,05 g chất xúc tác, 1 ml axit clohydric (50% theo thể tích), một giọt axit flohydric và 1 ml nước tinh khiết được bổ sung vào Uniseal và hỗn hợp được gia nhiệt để hòa tan.

(2) Hỗn hợp được hòa tan và sau đó được chuyển sang bình đo polypropylen (50ml). Nước tinh khiết được bổ sung vào và 50 ml của hỗn hợp thu được được cân.

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

<Đo các lớp molypden đisulfua (sử dụng TEM)>

Số lượng các lớp dàn mỏng molypden đisulfua được xác định bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) (tên thương mại “JEM-2010”, được sản xuất bởi JEOL Ltd.) theo cách dưới đây.

(1) Chất xúc tác được xếp vào ống phản ứng loại chảy qua. Chất xúc tác được xếp được giữ ở nhiệt độ trong phòng trong luồng nitơ trong 5 phút, và khí xung quanh được thay bằng hỗn hợp của H_2S (5% theo thể tích) và H_2 . Chất xúc tác được gia nhiệt ở tốc độ $5^\circ C/phút$. Sau khi nhiệt độ chất xúc tác đạt tới $400^\circ C$, chất xúc tác được giữ trong 1 giờ và sau đó được làm mát tới $200^\circ C$ dưới cùng môi trường áp suất. Tiếp sau, khí xung quanh được thay bằng nitơ và chất xúc tác được làm mát tới nhiệt độ trong phòng để hoàn thành xử lý sulfua hóa.

(2) Chất xúc tác sau khi xử lý sulfua hóa được nghiền trong cối đá mã não.

(3) Một phần nhỏ của chất xúc tác được nghiền được phân tán trong axeton.

(4) Huyền phù thu được được nhỏ giọt lên vi lưới và được sấy ở nhiệt độ trong phòng để thu mẫu.

(5) Mẫu được đặt lên phần đo của TEM và được đo ở điện áp tăng cao là 200 kV. Sự phóng đại trực tiếp là 200.000 đường kính, và năm kính trường được kiểm tra.

(6) Mỗi hình ảnh được phóng đại sao cho sự phóng đại là 2.000.000 đường kính (kích thước: $16,8\text{ cm} \times 16,8\text{ cm}$). Số lượng của các lớp molypden đisulfua được dàn mỏng và độ dài theo hướng mặt phẳng của lớp được đo biết rằng 200 hạt tinh thể hoặc hơn của kim loại Nhóm 6 đisulfua, như là molypden đisulfua, trên mỗi trường là nhận biết được bằng mắt.

Ví dụ điều chế 1

Điều chế Zeolit

Zeolit 1 được sử dụng trong các ví dụ dưới đây và tương tự được điều chế theo cách dưới đây.

29 g natri aluminat chứa 17,0% khối lượng Na_2O và 22,0% khối lượng

Al_2O_3 được bổ sung vào 230 g dung dịch nước gồm 21,7% khối lượng natri hydroxit trong bình hấp trong khi khuấy. Dung dịch được bổ sung natri aluminat được bổ sung vào 232 g cốc nước số 3 có nồng độ SiO_2 là 24% khối lượng trong khi khuấy. Hỗn hợp được khuấy đủ và sau đó được gia nhiệt và được ủ ở 95°C trong 12 giờ. Sau khi bước ủ được hoàn thành, bước làm mát được thực hiện sao cho nhiệt độ đạt tới 70°C hoặc thấp hơn. Tiếp sau, sản phẩm được tổng hợp được lấy ra và lọc, rửa, và sấy được thực hiện để điều chế các tinh thể mầm loại Na-Y. Hợp phần của tinh thể mầm thu được là $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 16$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 330$ ở tỷ lệ mol oxit.

Tiếp theo, 220 g dung dịch natri silicat có nồng độ SiO_2 là 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 được cho vào bình hấp và hỗn hợp được khuấy đủ. Sau đó, 8,0 g (tính theo trọng lượng khô) của các tinh thể mầm được bổ sung vào đó và hỗn hợp được khuấy đủ lần nữa. Sau đó, hỗn hợp được gia nhiệt và được ủ ở 95°C trong 12 giờ. Sau khi bước ủ được hoàn thành, bước làm mát được tiến hành sao cho nhiệt độ đạt tới 70°C hoặc thấp hơn. Sau khi làm mát, các sản phẩm được tổng hợp được lấy ra sau đó là lọc, rửa, và sấy để thu zeolit loại Na-Y 1.

Sau đó, zeolit loại Na-Y 1 được đặt vào dung dịch nước gồm 5% khối lượng amoni nitrat và được khuấy ở 60°C trong 20 phút dưới điều kiện không đổi, tiếp theo là lọc và xử lý trao đổi ion. Xử lý trao đổi ion được lặp lại hai lần và sau đó phần thu được được sấy ở 120°C trong 12 giờ để thu zeolit Y loại NH_3 1.

Thêm nữa, zeolit Y loại NH_3 1 thu được được nung ở 600°C trong 4 giờ dưới sự tuần hoàn không khí để thu zeolit Y loại H 1 (dưới đây, được gọi đơn giản là “Zeolit 1”). Ngoài ra, lượng của Al_2O_3 mầm được nêu trên đối với toàn bộ Al_2O_3 trong hỗn hợp phản ứng là 0,098% theo mol.

Các zeolit 2 đến 5 được điều chế theo phương pháp tương tự như phương pháp điều chế zeolit 1.

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (tỷ lệ mol), hằng số mạng tinh thể, tỷ lệ mol của Al trong bộ

khung zeolit đối với toàn bộ Al ($[Al \text{ trong bộ khung zeolit}]/[toàn \text{ bộ Al}]$) và đường kính vi tinh thể của mỗi loại trong số các zeolit 1 đến 5 được thể hiện trong bảng 1.

Ở đây, SiO_2/Al_2O_3 (tỷ lệ mol) được đo từ phân tích hợp phần hóa học nhờ quang phổ ICP. Hằng số mạng tinh thể được đo theo ASTM D3906 sử dụng thiết bị nhiễu xạ tia X (XRD). Tỷ lệ mol của các nguyên tử Al trong bộ khung zeolit đối với toàn bộ các nguyên tử Al được tính toán từ giá trị thu được bằng cách đo giá trị phân tích hợp phần hóa học và XRD. Các chi tiết là như sau.

Bảng 1

	SiO_2/Al_2O_3 (tỷ lệ mol)	Hằng số mạng tinh thể (nm)	[Al trong bộ khung zeolit]/[toàn bộ Al]	Đường kính vi 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

3,4 g zeolit 1 và 218,8 g nhôm oxit hydrat được nhào trộn, được ép đùn và sau đó được nung ở $600^\circ C$ trong 2 giờ để thu nền mang phức hợp zeolit-nhôm oxit ở dạng các vật đúc hình trụ có đường kính 1/16 inơ (tỷ lệ khối lượng zeolit/nhôm oxit = 6/94, thể tích lỗ = 0,82 ml/g, diện tích bề mặt riêng = $321 \text{ m}^2/\text{g}$, đường kính lỗ trung bình = 8,9 nm).

Một cách riêng biệt, 17,09 g xitrat coban và 3,72g axit phosphoric (dung dịch nước 85%) được bổ sung vào 43,4 g nước trao đổi ion tiếp theo là gia nhiệt tới $80^\circ C$ và khuấy trong 10 phút. Tiếp theo, 29,34 g axit molybdophosphoric được bổ sung vào đó và được hòa tan, tiếp theo là khuấy ở cùng nhiệt độ trong 15 phút để điều chế dung dịch để tắm (dung dịch tắm).

Đưa 50,0 g nền mang phức hợp zeolit-nhôm oxit ở trên vào bình dạng

thót cổ. Toàn bộ lượng dung dịch tẩm ở trên được bổ sung vào đó bằng pipet và nền mang được ngâm trong dung dịch ở khoảng 25°C trong 3 giờ. Sau đó, nền mang được sấy bằng không khí trong luồng nitơ và sau đó được sấy trong lò nung ở 120°C trong khoảng 16 giờ để thu chất xúc tác A.

Trong chất xúc tác A, diện tích bề mặt riêng là 147 m²/g, thể tích lỗ là 0,44 ml/g và đường kính lỗ trung bình là 12,0 nm.

Ví dụ 2

Nền mang phức hợp zeolit-nhôm oxit (tỷ lệ khối lượng zeolit/nhôm oxit = 6/94, thể tích lỗ = 0,79 ml/g, diện tích bề mặt riêng = 329 m²/g, đường kính lỗ trung bình = 8,8 nm) có cùng hình dạng như trong ví dụ 1 thu được theo cách tương tự như trong ví dụ 1 ngoại trừ Zeolit 1 của ví dụ 1 được thay bằng Zeolit 2. 50 g nền mang phức hợp zeolit-nhôm oxit được đưa vào bình dạng thót cổ, toàn bộ lượng của cùng dung dịch tẩm như trong ví dụ 1 được bổ sung vào đó và nền mang được ngâm trong dung dịch theo cách tương tự như trong ví dụ 1. Sau đó, nền mang được sấy bằng không khí, được sấy, và được nung theo cách tương tự như trong ví dụ 1 để thu chất xúc tác B.

Trong chất xúc tác B, diện tích bề mặt riêng là 155 m²/g, thể tích lỗ là 0,41 ml/g và đường kính lỗ trung bình là 12,5 nm.

Ví dụ 3

Nền mang phức hợp zeolit-nhôm oxit (tỷ lệ khối lượng zeolit/nhôm oxit = 6/94, thể tích lỗ = 0,81 ml/g, diện tích bề mặt riêng = 317 m²/g, đường kính lỗ trung bình = 8,7 nm) có cùng hình dạng như trong ví dụ 1 thu được theo cách tương tự như trong ví dụ 1 ngoại trừ Zeolit 1 của ví dụ 1 được thay bằng Zeolit 3. 50 g của nền mang phức hợp zeolit-nhôm oxit được đưa vào bình dạng thót cổ, toàn bộ lượng của cùng dung dịch tẩm như trong ví dụ 1 được bổ sung vào đó và nền mang được ngâm trong dung dịch theo cách tương tự như trong ví dụ 1. Sau đó, nền mang được sấy bằng không khí, được sấy, và được nung theo cách tương tự như trong ví dụ 1 để thu chất xúc tác C.

Trong chất xúc tác C, diện tích bề mặt riêng là 157 m²/g, thể tích lỗ là 0,42 ml/g và đường kính lỗ trung bình là 12,1 nm.

Ví dụ 4

Nền mang phức hợp zeolit-nhôm oxit (tỷ lệ khối lượng zeolit/nhôm oxit = 6/94, thể tích lỗ = 0,79 ml/g, diện tích bề mặt riêng = 315 m²/g, đường kính lỗ trung bình = 8,5 nm) có cùng hình dạng như trong ví dụ 1 thu được theo cách tương tự như trong ví dụ 1 ngoại trừ Zeolit 1 của ví dụ 1 được thay bằng Zeolit 4. 50 g nền mang phức hợp zeolit-nhôm oxit được đưa vào bình dạng thót cổ, toàn bộ lượng của cùng dung dịch tắm như trong ví dụ 1 được bổ sung vào đó và nền mang được ngâm trong dung dịch theo cách tương tự như trong ví dụ 1. Sau đó, nền mang được sấy bằng không khí, được sấy, và được nung theo cách tương tự như trong ví dụ 1 để thu chất xúc tác D.

Trong chất xúc tác D, diện tích bề mặt riêng là 150 m²/g, thể tích lỗ là 0,41 ml/g và đường kính lỗ trung bình là 12,2 nm.

Ví dụ 5

7,56 g coban cacbonat, 21,4 g molybden trioxit, 12,02 g axit xitric monohydrat, và 5,16 g axit phosphoric (dung dịch nước 85%) được bổ sung vào 43,2 g nước trao đổi ion, tiếp theo là gia nhiệt tới 80°C và khuấy trong 30 phút để điều chế dung dịch tắm.

50 g nền mang phức hợp zeolit-nhôm oxit được điều chế theo cách tương tự như trong ví dụ 2 được đưa vào bình dạng thót cổ. Toàn bộ lượng dung dịch tắm ở trên được bổ sung vào đó bằng pipet và nền mang được ngâm trong dung dịch ở khoảng 25°C trong 3 giờ. Sau đó, nền mang được sấy bằng không khí trong luồng nitơ và sau đó được sấy trong lò nung ở 120°C trong khoảng 16 giờ để thu chất xúc tác E.

Trong chất xúc tác E, diện tích bề mặt riêng là 149 m²/g, thể tích lỗ là 0,43 ml/g và đường kính lỗ trung bình là 11,8 nm.

Ví dụ 6

7,56 g coban cacbonat, 21,4 g molybden trioxit, 4,41 g axit xitric monohydrat, và 5,16 g axit phosphoric (dung dịch nước 85%) được bổ sung vào 43,2 g nước trao đổi ion, tiếp theo là gia nhiệt tới 80°C và khuấy trong 30 phút để điều chế dung dịch tắm.

50 g nền mang phức hợp zeolit-nhôm oxit được điều chế theo cách tương tự như trong ví dụ 2 được đưa vào bình dạng thót cổ. Toàn bộ lượng dung dịch tẩm ở trên được bổ sung vào đó bằng pipet và nền mang được ngâm trong dung dịch ở khoảng 25°C trong 3 giờ. Sau đó, nền mang được sấy bằng không khí trong luồng nitơ và sau đó được sấy trong lò nung ở 120°C trong khoảng 16 giờ để thu chất xúc tác F.

Trong chất xúc tác F, diện tích bề mặt riêng là 146 m²/g, thể tích lỗ là 0,43 ml/g và đường kính lỗ trung bình là 12,8 nm.

Ví dụ so sánh 1

Nền mang phức hợp zeolit-nhôm oxit (tỷ lệ khối lượng zeolit/nhôm oxit = 6/94, thể tích lỗ = 0,81 ml/g, diện tích bề mặt riêng = 312 m²/g, đường kính lỗ trung bình = 8,6 nm) có cùng hình dạng như trong ví dụ 1 thu được theo cách tương tự như trong ví dụ 1 ngoại trừ Zeolit 1 của ví dụ 1 được thay bằng Zeolit 5. 50 g nền mang phức hợp zeolit-nhôm oxit được đưa vào bình dạng thót cổ, toàn bộ lượng của cùng dung dịch tẩm như trong ví dụ 1 được bổ sung vào đó và nền mang được ngâm trong dung dịch theo cách tương tự như trong ví dụ 1. Sau đó, nền mang được sấy bằng không khí, được sấy, và được nung theo cách tương tự như trong ví dụ 1 để thu chất xúc tác a.

Trong chất xúc tác a, diện tích bề mặt riêng là 145 m²/g, thể tích lỗ là 0,44 ml/g và đường kính lỗ trung bình là 12,0 nm.

Ví dụ so sánh 2

7,56 g coban cacbonat, 21,4 g molybden trioxit, 17,36 g axit xitric monohydrat, và 5,16 g axit phosphoric (dung dịch nước 85%) được bổ sung vào 43,2 g nước trao đổi ion, tiếp theo là gia nhiệt tới 80°C và khuấy trong 30 phút để điều chế dung dịch tẩm.

50 g nền mang phức hợp zeolit-nhôm oxit được điều chế theo cách tương tự như trong ví dụ 2 được đưa vào bình dạng thót cổ. Toàn bộ lượng dung dịch tẩm ở trên được bổ sung vào đó bằng pipet và nền mang được ngâm trong dung dịch ở khoảng 25°C trong 3 giờ. Sau đó, nền mang được sấy bằng không khí trong luồng nitơ và sau đó được sấy trong lò nung ở 120°C trong khoảng 16 giờ

để thu chất xúc tác b.

Trong chất xúc tác b, diện tích bề mặt riêng là $154 \text{ m}^2/\text{g}$, thể tích lỗ là $0,42 \text{ ml/g}$ và đường kính lỗ trung bình là $12,9 \text{ nm}$.

Ví dụ so sánh 3

$7,56 \text{ g}$ coban cacbonat, $21,4 \text{ g}$ molypden trioxit, $1,34 \text{ g}$ axit xitric monohydrat, và $5,16 \text{ g}$ axit phosphoric (dung dịch nước 85%) được bổ sung vào $43,2 \text{ g}$ nước trao đổi ion, tiếp theo là gia nhiệt tới 80°C và khuấy trong 30 phút để điều chế dung dịch tẩm.

50 g nền mang phức hợp zeolit-nhôm oxit được điều chế theo cách tương tự như trong ví dụ 2 được đưa vào bình dạng thót cổ. Toàn bộ lượng dung dịch tẩm ở trên được bổ sung vào đó bằng pipet và nền mang được ngâm trong dung dịch ở khoảng 25°C trong 3 giờ. Sau đó, nền mang được sấy bằng không khí trong luồng nitơ và sau đó được sấy trong lò nung ở 120°C trong khoảng 16 giờ để thu chất xúc tác c.

Trong chất xúc tác c, diện tích bề mặt riêng là $160 \text{ m}^2/\text{g}$, thể tích lỗ là $0,44 \text{ ml/g}$ và đường kính lỗ trung bình là $11,7 \text{ nm}$.

Ví dụ so sánh 4

$10,41 \text{ g}$ coban cacbonat, $22,1 \text{ g}$ molypden trioxit, $3,13 \text{ g}$ axit xitric monohydrat, và $5,30 \text{ g}$ axit phosphoric (dung dịch nước 85%) được bổ sung vào $43,2 \text{ g}$ nước trao đổi ion, tiếp theo là gia nhiệt tới 80°C và khuấy trong 30 phút để điều chế dung dịch tẩm.

50 g nền mang phức hợp zeolit-nhôm oxit được điều chế theo cách tương tự như trong ví dụ 2 được đưa vào bình dạng thót cổ. Toàn bộ lượng dung dịch tẩm ở trên được bổ sung vào đó bằng pipet và nền mang được ngâm trong dung dịch ở khoảng 25°C trong 3 giờ. Sau đó, nền mang được sấy bằng không khí trong luồng nitơ và sau đó được sấy trong lò nung ở 120°C trong khoảng 16 giờ để thu chất xúc tác d.

Trong chất xúc tác d, diện tích bề mặt riêng là $159 \text{ m}^2/\text{g}$, thể tích lỗ là $0,43 \text{ ml/g}$ và đường kính lỗ trung bình là $11,6 \text{ nm}$.

Các giá trị phân tích nguyên tố của các chất xúc tác A đến F và các chất

xúc tác a đến d được thể hiện trên bảng 2 và các đặc tính của các chất xúc tác được thể hiện trên bảng 3. Trong bảng 2, CoO, MoO₃, và P₂O₅ là các giá trị dưới dạng oxit tính theo chất xúc tác và C là giá trị dưới dạng nguyên tố tính theo chất xúc tác. Ngoài ra, trong bảng 3, “SA” đề cập đến diện tích bề mặt riêng (m²/g), “PV” đề cập đến thể tích lỗ (ml/g), “MPD” đề cập đến đường kính lỗ trung bình (nm), và “PSD” đề cập đến phân bố lỗ (phần trăm thể tích lỗ của toàn bộ thể tích lỗ được bao gồm trong MPD $\pm$ 1,5 nm) (%), tương ứng.

Bảng 2

	Nền mang		Vật liệu nền mang					
	(Tính theo nền mang, % khối lượng)		(Tính theo chất xúc tác, % khối lượng)				Tỷ lệ khối lượng	Tỷ lệ mol
	Zeolit loại	Lượng Zeolit	CoO	MoO ₃	P ₂ O ₅	C	P ₂ O ₅ /MoO ₃	Axit hữu cơ/Co
Ví dụ 1 Chất xúc tác A	Zeolit 1	6	6,1	26,8	4,1	3,8	0,15	0,65
Ví dụ 2 Chất xúc tác B	Zeolit 2	6	5,9	26,3	3,9	3,7	0,15	0,65
Ví dụ 3 Chất xúc tác C	Zeolit 3	6	5,8	26,5	3,8	3,6	0,14	0,65
Ví dụ 4 Chất xúc tác D	Zeolit 4	6	6,0	26,3	4,3	3,8	0,16	0,66
Ví dụ 5 Chất xúc tác E	Zeolit 2	6	5,9	27,1	4,1	5,3	0,15	0,94
Ví dụ 6 Chất xúc tác F	Zeolit 2	6	5,7	26,2	4,1	1,8	0,16	0,33
Ví dụ so sánh 1 Chất xúc tác a	Zeolit 5	6	6,1	26,7	4,2	3,9	0,16	0,67
Ví dụ so sánh 2 Chất xúc tác b	Zeolit 2	6	6,0	26,6	3,8	7,4	0,14	1,28
Ví dụ so sánh 3 Chất xúc tác c	Zeolit 2	6	6,1	26,8	3,9	0,6	0,15	0,10
Ví dụ so sánh 4 Chất xúc tác d	Zeolit 2	6	8,0	26,8	3,9	1,3	0,15	0,17

Bảng 3

	Các đặc tính vật lý				TEM	
	SA (m ² /g)	PV (ml/g)	MPD (nm)	PSD $\pm$ 1,5 nm (%)	Số lượng trung bình các lớp được dàn mỏng	Độ dài theo hướng mặt phẳng trung bình (nm)
Chất xúc tác A	147	0,44	12,0	46	3,6	2,9
Chất xúc tác B	155	0,41	12,5	42	3,8	2,8
Chất xúc tác C	157	0,42	12,1	47	3,5	3,3
Chất xúc tác D	150	0,41	12,2	48	3,1	3,1
Chất xúc tác E	149	0,43	11,8	45	3,7	3,1
Chất xúc tác F	146	0,43	12,8	47	3,7	3,0
Chất xúc tác a	145	0,44	12,0	46	3,0	3,5
Chất xúc tác b	154	0,42	12,9	43	3,3	3,4
Chất xúc tác c	160	0,44	11,7	50	2,4	3,5
Chất xúc tác d	159	0,43	11,6	47	3,2	3,4

[Phản ứng xử lý bằng hydro 1 của dầu diesel chung cất trực tiếp]

Sử dụng các chất xúc tác A đến F và các chất xúc tác a đến d được điều chế trong các ví dụ 1 đến 6 và các ví dụ so sánh 1 đến 4, xử lý bằng hydro cho dầu diesel chung cất trực tiếp có các đặc tính dưới đây được thực hiện theo cách dưới đây.

Đầu tiên, chất xúc tác được xếp vào bình phản ứng loại chảy qua có áp suất cao để tạo ra lớp chất xúc tác tầng cố định, mà được xử lý sơ bộ ở các điều kiện dưới đây.

Tiếp theo, hỗn hợp lỏng của dầu nguyên liệu và khí chứa hydro đã được gia nhiệt tới nhiệt độ phản ứng được đưa qua phần trên của bình phản ứng để cho phép phản ứng xử lý bằng hydro tiến hành ở các điều kiện dưới đây. Hỗn hợp lỏng gồm dầu sản phẩm và các khí được xả qua phần dưới của bình phản ứng, và dầu sản phẩm được tách bằng thiết bị tách khí/lỏng.

Các điều kiện xử lý sơ bộ của mỗi chất xúc tác: áp suất (áp suất riêng phần hydro); 5,0 MPa, môi trường; Hydro và dầu nguyên liệu (vận tốc thể tích

sản phẩm lỏng theo giờ: 1,5/giờ, tỷ lệ hydro/dầu, 200 m³ (thông thường)/m³, nhiệt độ; đưa vào hydro và dầu nguyên liệu ở khoảng 22°C, nâng lên ở tốc độ 20°C/giờ, giữ ở 300°C trong 24 giờ, và nâng tiếp nhiệt độ phản ứng tới 350°C ở tốc độ 20 °C/giờ.

Các điều kiện phản ứng hydro hóa: nhiệt độ phản ứng; 350°C, áp suất (áp suất riêng phần hydro); 5,0 MPa, vận tốc thể tích sản phẩm lỏng theo giờ; 1,5/giờ, tỷ lệ hydro/dầu: 200 m³ (bình thường)/m³

Các đặc tính của dầu nguyên liệu: loại dầu; dầu điêzen chung cất trực tiếp từ Middle East, trọng lượng riêng (15/4°C); 0,8603, các đặc tính chung cất; điểm chung cất ban đầu 227,5°C, điểm 50% là 308,5°C, điểm 90% là 360,5°C, điểm cuối là 385,0°C, hàm lượng lưu huỳnh; 1,57% khối lượng, hàm lượng nitơ; 160 ppm theo khối lượng, độ nhớt động ở 30°C: 6,441 cSt, điểm rót chảy; 0°C, điểm đục; 1,0°C, màu Saybolt: -16

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

Bình phản ứng được vận hành ở 360°C. Sau sáu ngày trôi qua, dầu sản phẩm được lấy mẫu và các đặc tính của nó được phân tích. Sau đó, bình phản ứng được vận hành sử dụng mỗi chất xúc tác trong 200 ngày ở nhiệt độ tại đó hàm lượng lưu huỳnh của dầu sản xuất là 8 ppm theo khối lượng. Để kiểm tra gia tăng hàm lượng lưu huỳnh của dầu sản phẩm gây ra bởi sự thoái biến của chất xúc tác trong khi vận hành không đổi hàm lượng lưu huỳnh trong dầu sản phẩm, bình phản ứng được vận hành trong khi hiệu chỉnh nhiệt độ phản ứng.

[1] Mức độ loại lưu huỳnh (HDS) (%):

Hàm lượng lưu huỳnh mà đã được làm mất từ dầu nguyên liệu nhờ sự chuyển đổi thành hydro sulfua bằng phản ứng loại lưu huỳnh được xác định là mức độ loại lưu huỳnh. Mức độ loại lưu huỳnh được tính toán từ các giá trị phân tích về hàm lượng lưu huỳnh trong dầu nguyên liệu và dầu sản phẩm theo biểu thức dưới đây. Các kết quả đo được thể hiện trong bảng 4.

[2] Hằng số tốc độ phản ứng loại lưu huỳnh (Ks):

Hằng số biểu thức tốc độ phản ứng đưa ra 1,3 bậc phản ứng đối với việc

giảm hàm lượng lưu huỳnh của dầu sản phẩm (Sp) được xác định là hằng số tốc độ phản ứng loại lưu huỳnh (Ks). Đồng thời, hằng số tốc độ phản ứng càng cao thì hoạt tính xúc tác càng tuyệt vời hơn. Các kết quả đo được được thể hiện trong bảng 4.

$$\text{Mức độ loại lưu huỳnh (\%)} = [(S_f - S_p)/S_f] \times 100$$

$$\text{Hằng số tốc độ phản ứng loại lưu huỳnh} = [1/(S_p)^{(1,3-1)} - 1/(S_f)^{(1,3-1)}] \times (\text{LHSV}) \times 1/(1,3-1)$$

Trong các biểu thức ở trên đối với mức độ loại lưu huỳnh và hằng số tốc độ phản ứng loại lưu huỳnh, Sf là hàm lượng lưu huỳnh trong dầu nguyên liệu (% khối lượng), Sp là hàm lượng lưu huỳnh trong dầu sản phẩm (% khối lượng), và LHSV là vận tốc thể tích sản phẩm lỏng theo giờ (/giờ).

[3] Hoạt tính đặc trưng (%):

Hoạt tính đặc trưng thu được từ biểu thức dưới đây. Các kết quả đo được thể hiện trên bảng 4.

$$\text{Hoạt tính đặc trưng (\%)} = [\text{mỗi hằng số tốc độ phản ứng loại lưu huỳnh} / [\text{hằng số tốc độ phản ứng loại lưu huỳnh của chất xúc tác so sánh a}]] \times 100$$

Bảng 4

	Hàm lượng lưu huỳnh của dầu sản phẩm (ppm theo khối lượng)	Hằng số tốc độ phản ứng loại lưu huỳnh (Ks)	Hoạt tính đặc trưng (%)
Ví dụ 1 (Chất xúc tác A)	7	39,2	175
Ví dụ 2 (Chất xúc tác B)	6	41,9	187
Ví dụ 3 (Chất xúc tác C)	11	34,1	152
Ví dụ 4 (Chất xúc tác D)	15	31,2	139
Ví dụ 5 (Chất xúc tác E)	7	39,5	176
Ví dụ 6 (Chất xúc tác F)	9	36,1	161
Ví dụ so sánh 1 (Chất xúc tác a)	37	22,4	100
Ví dụ so sánh 2 (Chất xúc tác b)	25	25,8	115
Ví dụ so sánh 3 (Chất xúc tác c)	68	17,9	80
Ví dụ so sánh 4 (Chất xúc tác d)	29	24,4	109

Như được thể hiện trong bảng 4, trong các chất xúc tác A đến F trong các ví dụ 1 đến 6, mức độ loại lưu huỳnh là cao, hằng số tốc độ phản ứng loại lưu huỳnh là lớn, và hoạt tính đặc trưng là 139% hoặc cao hơn và là rất cao so với các chất xúc tác a đến d trong các ví dụ so sánh 1 đến 4. Trong trường hợp sử dụng các chất xúc tác a đến d, hàm lượng lưu huỳnh là từ 25 ppm theo khối lượng đến 68 ppm theo khối lượng. Tuy nhiên, trong trường hợp sử dụng các chất xúc tác A đến F, hàm lượng lưu huỳnh có thể giảm đến 15 ppm theo khối lượng hoặc thấp hơn.

Đặc biệt là, khi so sánh chất xúc tác A với chất xúc tác a, các thành phần hoạt tính được mang sử dụng cùng dung dịch tâm. Tuy nhiên, hằng số tốc độ phản ứng loại lưu huỳnh của chất xúc tác A là lớn hơn rõ ràng so với hằng số tốc độ phản ứng loại lưu huỳnh của chất xúc tác a và do đó thấy đường kính vi tinh

thể của zeolit có trong chất xúc tác ảnh hưởng đến hằng số tốc độ phản ứng loại lưu huỳnh của chất xúc tác. Ngoài ra, vì tất cả các chất xúc tác A đến F thể hiện hoạt tính loại lưu huỳnh cao, nên hiểu là khi đường kính vi tinh thể của zeolit trong mỗi loại trong số các chất xúc tác được thiết lập là 30 nm đến 100 nm, chất xúc tác loại lưu huỳnh bằng hydro có hoạt tính cao có thể được tạo ra.

Thêm nữa, bất kể mang cùng nền mang oxit vô cơ, chất xúc tác b trong đó 1,28 mol axit hữu cơ trên mỗi 1 mol coban được mang, chất xúc tác c trong đó chỉ 0,1 mol axit hữu cơ trên mỗi 1 mol coban được mang, và chất xúc tác d trong đó chỉ 0,17 mol axit hữu cơ trên mỗi 1 mol coban được mang thể hiện hoạt tính đặc trưng thấp hơn rõ rệt so với hoạt tính đặc trưng của các chất xúc tác B, E và F trong đó 0,3 mol đến 1,0 mol axit hữu cơ trên mỗi 1 mol coban được mang. Từ các kết quả này, hiểu rằng tỷ lệ mol đối với lượng axit hữu cơ được mang trên nền mang, đặc biệt là, lượng của kim loại Nhóm 9 hoặc 10 được mang, ảnh hưởng đáng kể đến hoạt tính loại lưu huỳnh và axit hữu cơ và kim loại Nhóm 9 hoặc 10 được mang để lượng cacbon thu được từ axit hữu cơ dưới dạng nguyên tố tính theo chất xúc tác là từ 0,8% khối lượng đến 7% khối lượng, và tỷ lệ mol của [axit hữu cơ]/[kim loại Nhóm 9 hoặc 10] là từ 0,2 đến 1,2, như vậy có thể thu được chất xúc tác loại lưu huỳnh bằng hydro đem lại bước thực hiện xử lý bằng hydro cho dầu diesel tương đối nặng với hoạt tính loại lưu huỳnh cao.

Thêm nữa, trên bảng 5, ngay cả sau 50 ngày, nhiệt độ vận hành sau 100 ngày được thể hiện. Trong các ví dụ so sánh 1 (chất xúc tác a) và các ví dụ so sánh 4 (chất xúc tác d), nhiệt độ vận hành đạt tới 400°C trước 100 ngày. Thêm nữa, trong các ví dụ so sánh 3 (chất xúc tác c), nhiệt độ vận hành đạt tới 400°C trước 50 ngày. Như vậy, sự đánh giá dừng lại.

Kết quả là, trong trường hợp sử dụng các chất xúc tác A đến F trong các ví dụ 1 đến 6, sự khác biệt giữa nhiệt độ vận hành vào ngày thứ 50 và nhiệt độ vận hành vào ngày thứ 100 là từ 5°C đến 12°C. Ngay cả trong trường hợp vận hành không đổi hàm lượng lưu huỳnh dầu sản phẩm trong giai đoạn dài, không cần nâng đáng kể nhiệt độ vận hành. Ngược lại, trong trường hợp sử dụng chất

xúc tác b trong ví dụ so sánh 2, cần nâng nhiệt độ vận hành vào ngày thứ 100 từ nhiệt độ vận hành vào ngày thứ 50 khoảng 17°C hoặc nhiều hơn. Từ các kết quả này, phát hiện ra rằng chất xúc tác theo sáng chế có thể duy trì hoạt tính ổn định trong thời gian dài.

Bảng 5

	Nhiệt độ vận hành vào ngày thứ 50 (°C)	Nhiệt độ vận hành vào ngày thứ 100 (°C)
Ví dụ 1 (Chất xúc tác A)	357	364
Ví dụ 2 (Chất xúc tác B)	354	359
Ví dụ 3 (Chất xúc tác C)	364	374
Ví dụ 4 (Chất xúc tác D)	368	380
Ví dụ 5 (Chất xúc tác E)	357	363
Ví dụ 6 (Chất xúc tác F)	361	370
Ví dụ so sánh 1 (Chất xúc tác a)	386	400 hoặc cao hơn
Ví dụ so sánh 2 (Chất xúc tác b)	379	396
Ví dụ so sánh 4 (Chất xúc tác d)	382	400 hoặc cao hơn

Rõ ràng từ các kết quả được đưa ra ở trên, hiểu rằng chất xúc tác theo sáng chế có hoạt tính tuyệt vời về phản ứng loại lưu huỳnh cho dầu điêzen trong vùng loại lưu huỳnh triệt để ở cùng các điều kiện là các điều kiện phản ứng như là áp suất riêng phần hydro và nhiệt độ phản ứng, như trong trường hợp xử lý bằng hydro cho dầu điêzen trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Khả năng ứng dụng trong công nghiệp

Sáng chế đề cập đến chất xúc tác loại lưu huỳnh bằng hydro có khả năng được sản xuất bằng phương pháp đơn giản và có khả năng tiến hành loại lưu huỳnh triệt để đối với hàm lượng lưu huỳnh trong dầu điêzen mà không cần các điều kiện vận hành nghiêm ngặt và đề cập đến phương pháp xử lý bằng hydro cho dầu điêzen sử dụng chất xúc tác loại lưu huỳnh bằng hydro này.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chất xúc tác loại lưu huỳnh bằng hydro cho dầu điêzen, mà mang một hoặc nhiều kim loại được lựa chọn từ nhóm bao gồm các nguyên tố trong Nhóm 6 của bảng tuần hoàn mở rộng, một hoặc nhiều kim loại được lựa chọn từ nhóm bao gồm các nguyên tố trong Nhóm 9 hoặc 10 của bảng tuần hoàn mở rộng, phospho, và axit hữu cơ trên nền mang oxit phức hợp chứa nhôm oxit với lượng là 80% khối lượng đến 99,5% khối lượng, và zeolit HY với lượng là 0,5% khối lượng đến 20% khối lượng, chất xúc tác này chứa:

một hoặc nhiều kim loại được lựa chọn từ nhóm bao gồm các nguyên tố trong Nhóm 6 dưới dạng oxit tính theo chất xúc tác với lượng là 10% khối lượng đến 40% khối lượng ;

một hoặc nhiều kim loại được lựa chọn từ nhóm bao gồm các nguyên tố trong Nhóm 9 hoặc 10 dưới dạng oxit tính theo chất xúc tác với lượng là 1% khối lượng đến 15% khối lượng ;

phospho dưới dạng oxit tính theo chất xúc tác với lượng là 1,5% khối lượng đến 8% khối lượng;

cacbon thu được từ axit hữu cơ dưới dạng nguyên tố tính theo chất xúc tác với lượng là 0,8% khối lượng đến 7% khối lượng; và

axit hữu cơ với lượng là 0,2 mol đến 1,2 mol cho mỗi 1 mol của một hoặc nhiều kim loại được lựa chọn từ nhóm bao gồm các nguyên tố trong Nhóm 9 hoặc 10 của bảng tuần hoàn mở rộng, trong đó axit hữu cơ này hầu như không chứa lưu huỳnh, và

trong đó diện tích bề mặt riêng của chất xúc tác loại lưu huỳnh bằng hydro được đo bằng phương pháp hấp phụ nitơ là từ 110 m²/g đến 300 m²/g,

thể tích lỗ của chất xúc tác loại lưu huỳnh bằng hydro được đo bằng phương pháp thẩm thủy ngân là từ 0,3 ml/g đến 0,6 ml/g,

đường kính lỗ trung bình của chất xúc tác loại lưu huỳnh bằng hydro được đo bằng phương pháp thẩm thủy ngân là từ 6,5 nm đến 14 nm, và

zeolit HY có (a) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (tỷ lệ mol) là 3 đến 10, (b) hằng số mạng tinh thể là 2,435 nm đến 2,465nm, như được đo bằng thiết bị nhiễu xạ tia X, (c) tỷ lệ mol của Al trong bộ khung zeolit so với toàn bộ Al là 0,2 đến 0,9, và (d) đường kính vi tinh thể là 30 nm đến 100 nm, trong đó số mol của các nguyên tử nhôm trong bộ khung zeolit so với tổng số các nguyên tử nhôm của zeolit được tính toán từ tỷ lệ mol của $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ bằng sự phân tích thành phần hóa học và hằng số mạng tinh thể.

2. Chất xúc tác loại lưu huỳnh bằng hydro theo điểm 1,

trong đó nền mang oxit hỗn hợp được tẩm vào dung dịch chứa một hoặc nhiều kim loại được lựa chọn từ nhóm bao gồm các nguyên tố trong Nhóm 6 của bảng tuần hoàn mở rộng, một hoặc nhiều kim loại được lựa chọn từ nhóm bao gồm các nguyên tố trong Nhóm 9 hoặc 10 của bảng tuần hoàn mở rộng, phospho, và axit hữu cơ, tiếp theo là sấy ở nhiệt độ 200°C hoặc thấp hơn.

3. Chất xúc tác loại lưu huỳnh bằng hydro theo điểm 1 hoặc 2,

trong đó axit hữu cơ hầu như không chứa lưu huỳnh được chọn từ: axit xitric monohydrat, anhydrit axit xitric, axit isoxitric, axit maleic, axit tartaric, axit oxalic, axit suxinic, axit glutaric, axit adipic, axit benzoic, axit phtalic, axit isophtalic, axit salixylic, và axit malonic, trong đó axit xitric cũng có thể ở dạng hợp chất axit xitric với kim loại nhóm 9 hoặc 10.

4. Phương pháp xử lý bằng hydro cho dầu điêzen bao gồm:

bước cho phân đoạn dầu điêzen phản ứng có xúc tác dưới sự có mặt của chất xúc tác loại lưu huỳnh bằng hydro theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3 trong điều kiện áp suất riêng phần hydro là 3MPa đến 8MPa, nhiệt độ là 300°C đến 420°C, và vận tốc thể tích sản phẩm lỏng theo giờ là 0,3/giờ đến 5/giờ.