



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

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

(11)



1-0025900

(51)<sup>7</sup> B01J 23/00

(13) B

(21) 1-2014-01024

(22) 03/08/2012

(86) PCT/US2012/049415 03/08/2012

(87) WO 2013/032628 A1 07/03/2013

(30) 61/530,108 01/09/2011 US

(45) 26/10/2020 391

(43) 27/10/2014 319A

(73) Advanced Refining Technologies LLC (US)

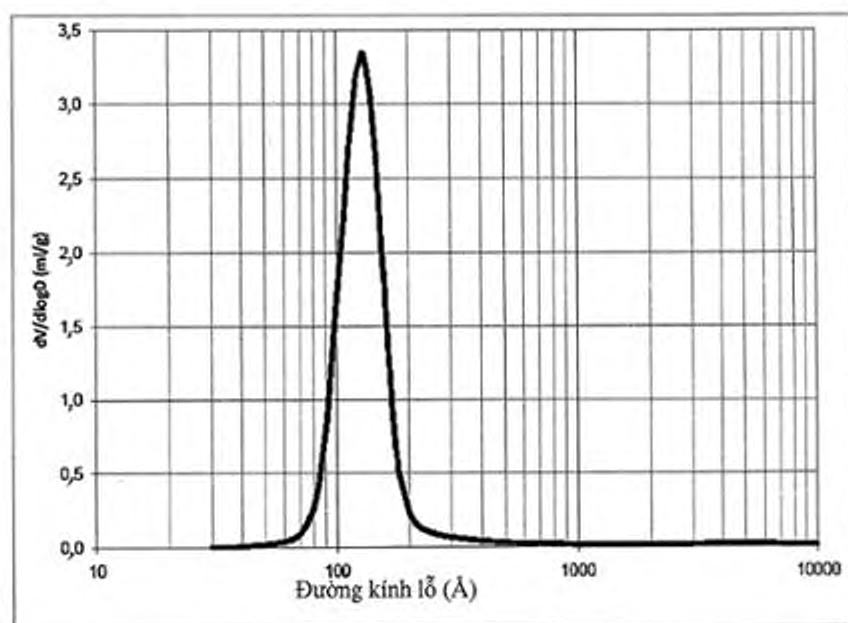
7500 Grace Drive, Columbia, MD 21044, United States of America

(72) KLEIN, Darryl, P. (US); CHEN, Nan (CN); WOODS, Matthew, P. (US); NESCI, Bruno (US).

(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) NỀN MANG CHẤT XÚC TÁC, CHẤT XÚC TÁC ĐƯỢC ĐIỀU CHẾ TỪ NỀN MANG CHẤT XÚC TÁC NÀY VÀ QUY TRÌNH XỬ LÝ NGUYÊN LIỆU HYĐROCACBON SỬ DỤNG CHẤT XÚC TÁC NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến nền mang chất xúc tác, chất xúc tác được điều chế từ nền mang chất xúc tác này, và quy trình xử lý nguyên liệu hydrocacbon sử dụng chất xúc tác này. Chất xúc tác có nền mang hữu dụng trong các quy trình tinh chế hóa học nguyên liệu hydrocacbon được điều chế, chất xúc tác này chứa kim loại của nhóm 6 của Bảng tuần hoàn, kim loại của nhóm 8, 9 hoặc 10 và tùy ý phospho, trong đó các kim loại, và phospho khi có mặt, được mang trên chất mang hoặc nền mang có lỗ, chất mang hoặc nền mang này tốt hơn là chứa nhôm oxit xốp có tổng thể tích lỗ (TPV) nằm trong khoảng từ khoảng 0,6 cm<sup>3</sup>/g (cc/g) đến khoảng 1,1 cm<sup>3</sup>/g (cc/g) và bao gồm: (a) bằng hoặc lớn hơn khoảng 78% đến khoảng 95% TPV là các lỗ có đường kính nhỏ hơn khoảng 200 Ångstrom (Å); (b) lớn hơn khoảng 2% đến nhỏ hơn khoảng 19% TPV là các lỗ có đường kính nằm trong khoảng từ khoảng 200 (Å) đến nhỏ hơn khoảng 1000 Å; (c) bằng hoặc lớn hơn 3% đến nhỏ hơn 12% TPV là các lỗ có đường kính bằng hoặc lớn khoảng 1000 Å; và (d) kiểu lỗ bằng hoặc lớn hơn khoảng 90 Å và nhỏ hơn khoảng 160 Å. Tốt hơn là nền mang nêu trên có d<sub>50</sub> lớn hơn khoảng 100 Å và nhỏ hơn khoảng 150 Å.



### **Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập**

Sáng chế đề cập đến nền mang chất xúc tác và chất xúc tác được điều chế từ nền mang chất xúc tác này. Sáng chế còn đề cập đến quy trình xử lý nguyên liệu hydrocacbon để tạo ra các sản phẩm đã xử lý bằng cách sử dụng chất xúc tác này.

### **Tình trạng kỹ thuật của sáng chế**

Có nhu cầu không ngừng trong ngành công nghiệp dầu mỏ đối với các nền mang chất xúc tác được cải thiện và các chất xúc tác có nền mang có nguồn gốc từ đó, có hoạt tính được tăng cường và tuổi thọ của chất xúc tác được cải thiện và sự cân bằng mong muốn về các tính chất hình thái học.

Chất mang có lỗ ở dạng hạt đã được thấy là hữu dụng, ví dụ, làm nền mang chất xúc tác và hữu dụng để điều chế chất xúc tác cho các quy trình hóa học. Các ứng dụng như vậy bao gồm bổ sung vật liệu xúc tác, như ion kim loại, kim loại được nghiền mịn, cation, và loại tương tự, vào chất mang. Mức độ và sự phân bố của các kim loại này trên nền mang, cũng như tính chất của chính nền mang là các thông số tiêu biểu ảnh hưởng đến tính chất phức tạp của hoạt tính xúc tác và tuổi thọ xúc tác.

Đối với chất xúc tác có nền mang được sử dụng trong các phản ứng hóa học, tính chất hình thái học của nền mang, như diện tích bề mặt, thể tích lỗ, kích thước lỗ và phân bố kích thước lỗ của các lỗ bao gồm tổng thể tích lỗ là rất quan trọng. Tính chất này ảnh hưởng đến tính chất và mật độ của vị trí hoạt động xúc tác, sự khuếch tán của các chất phản ứng đến vị trí hoạt động xúc tác, sự khuếch tán của sản phẩm từ vị trí hoạt động và tuổi thọ của chất xúc tác. Ngoài ra, nền mang và kích thước của nó cũng ảnh hưởng đến độ bền cơ học, mật độ và đặc

tính bền chặt của thiết bị phản ứng, tất cả các tính chất này đều quan trọng đối với các ứng dụng thương mại.

Chất xúc tác xử lý bằng hydro trong tinh chế dầu mỏ là một phân khúc lớn của chất xúc tác có nền nhôm oxit trong ứng dụng thương mại và các ứng dụng xử lý bằng hydro này mở rộng đối với nhiều loại nguyên liệu và điều kiện vận hành, nhưng có một hoặc nhiều mục tiêu chung, cụ thể là, loại bỏ tạp chất nguyên tử khác loại (như các thành phần được chọn từ nhóm bao gồm hợp chất chứa lưu huỳnh, hợp chất chứa nitơ, hợp chất chứa kim loại (đôi khi được gọi là lưu huỳnh, nitơ và kim loại), atphanten, cặn cacbon, tiền chất chất lắng cặn, và các hỗn hợp của chúng), làm tăng tỷ lệ hydro so với cacbon (H/C) trong sản phẩm (do đó giảm chất thơm, mật độ và/hoặc cặn cacbon), và crackinh liên kết cacbon để giảm khoảng sôi và khối lượng phân tử trung bình.

Vì các thiết bị tinh chế làm tăng tỷ lệ của dầu thô nặng hơn, nên nguyên liệu cần được xử lý chất lượng kém hơn, điều này làm nảy sinh nhu cầu đối với quy trình xử lý các phần cặn chứa mức độ ngày càng tăng cao của kim loại, atphanten, và lưu huỳnh. Đã biết rõ là nhiều hợp chất hữu cơ kim loại và atphanten khác nhau có mặt trong dầu mỏ thô và các dòng hydrocacbon dầu mỏ nặng khác, như cặn hydrocacbon dầu mỏ, các dòng hydrocacbon có nguồn gốc từ cát atphan, và các dòng hydrocacbon có nguồn gốc từ than đá. Các kim loại phổ biến nhất trong các dòng hydrocacbon như vậy là niken, vanadi, và sắt. Các kim loại này rất có hại đối với nhiều công đoạn tinh chế dầu mỏ khác nhau, như hydrocrackinh, khử lưu huỳnh bằng hydro, và crackinh xúc tác. Các kim loại và atphanten làm bít kín các kẽ của tầng xúc tác và làm giảm tuổi thọ của chất xúc tác và các kim loại có trong các dòng như vậy lắng cặn trên chất xúc tác xử lý bằng hydro có xu hướng gây độc hoặc khử hoạt tính chất xúc tác. Ngoài ra, atphanten có xu hướng làm giảm độ nhạy của hydrocacbon đối với sự khử lưu huỳnh. Nếu chất xúc tác, như chất xúc tác khử lưu huỳnh hoặc chất xúc tác crackinh tầng sôi, được tiếp xúc với phần cặn hydrocacbon chứa các kim loại và atphanten, thì chất xúc tác này có thể bị mất hoạt tính nhanh chóng và do đó sớm bị thay thế.

Nhiều quy trình biến đổi hydro được thực hiện một cách có hiệu quả bằng cách sử dụng hệ thống tầng sôi (ebullated bed: EB). Trong EB, hydro đã được gia nhiệt sơ bộ và nguyên liệu cần đi vào đáy của thiết bị phản ứng trong đó dòng hướng lên trên của phần cặn có hoặc không có sự tái chế nội bộ chất lỏng làm lơ lửng các hạt chất xúc tác trong pha lỏng. Trong các quy trình EB cải tiến, một phần chất xúc tác được loại bỏ liên tục hoặc gián đoạn trong một loạt xyclon và chất xúc tác mới được bổ sung để duy trì hoạt tính. Xấp xỉ khoảng 1% khối lượng tồn dư chất xúc tác được thay thế mỗi ngày trong hệ thống tầng sôi. Do đó, hoạt tính chung của hệ thống là hoạt tính trung bình theo trọng số của chất xúc tác thay đổi từ các hạt chất xúc tác mới đến các hạt cũ hoặc các hạt gần như đã bị khử hoạt tính. Cụ thể hơn, đã biết việc sử dụng hàng loạt thiết bị phản ứng tầng sôi chứa chất xúc tác có hiệu quả và khả năng duy trì hoạt tính được cải thiện khi khử lưu huỳnh và khử kim loại các dòng hydrocacbon nặng chứa kim loại.

Nhìn chung, mong muốn thiết kế chất xúc tác xử lý bằng hydro sao cho chất xúc tác này có diện tích bề mặt lớn nhất để tạo ra mật độ tối đa của vị trí xúc tác và hoạt tính xúc tác. Tuy nhiên, diện tích bề mặt và đường kính lỗ có quan hệ theo tỷ lệ nghịch trong các giới hạn thực tế. Do đó, nền mang chất xúc tác, như các hạt nhôm oxit, chứa phần lớn là các lỗ nhỏ sẽ có diện tích bề mặt lớn nhất. Trái lại, các lỗ đủ lớn là cần thiết để khuếch tán các thành phần nguyên liệu, cụ thể là khi chất xúc tác già hóa và làm tắc, nhưng các lỗ càng ớn thì có diện tích bề mặt càng nhỏ. Cụ thể hơn, các nhà điều chế hoặc thiết kế chất xúc tác cũng như kỹ sư công nghệ phải đối mặt với các cân nhắc mang tính cạnh tranh mà thường áp đặt sự cân bằng của tính chất hình thái của các nền mang cũng như chất xúc tác thu được từ đó.

Ví dụ, đã nhận thấy (xem, ví dụ, patent Mỹ số 4.497.909) là các lỗ có đường kính dưới 60 Ångstrom (Å), trong khoảng được gọi trong bản mô tả này là miền vi lỗ, có tác dụng tăng số lượng vị trí hoạt động của một số chất xúc tác hydro hóa silic oxit/nhôm oxit nhất định, các vị trí rất giống nhau này là các vị trí bị than cốc làm tắc đầu tiên, do đó, làm giảm hoạt tính của chất xúc tác. Tương tự, cũng được chấp nhận là khi các chất xúc tác này có nhiều hơn 10% tổng thể

tích lỗ bị chiếm bởi các lỗ có đường kính lỗ lớn hơn 600 Å, trong miền được gọi trong bản mô tả này là miền lỗ lớn, thì độ bền vỡ cơ học cũng như hoạt tính của chất xúc tác bị giảm. Cuối cùng, đã nhận ra rằng, đối với một số chất xúc tác silic oxit/nhôm oxit nhất định, việc tối đa hóa các lỗ có đường kính lỗ nằm trong khoảng từ 150 Å đến 600 Å, tương ứng với miền được gọi trong bản mô tả này là miền lỗ trung bình, là điều mong muốn để thu được hoạt tính xúc tác và tuổi thọ xúc tác ở mức chấp nhận được.

Do đó, mặc dù việc tăng diện tích bề mặt của chất xúc tác có thể tăng số lượng vị trí hoạt động, sự tăng diện tích bề mặt này một cách tự nhiên sẽ dẫn đến sự tăng tỷ lệ các lỗ trong miền vi lỗ và các vi lỗ dễ bị than cốc làm tắc hơn. Tóm lại, sự tăng diện tích bề mặt và sự tối đa hóa đường kính lỗ trung bình là các tính chất đối lập nhau. Ngoài ra, không chỉ diện tích bề mặt phải cao, mà nó cũng vẫn cần phải ổn định khi được tiếp xúc với điều kiện biến đổi nguyên liệu đầu mỏ như nhiệt độ và độ ẩm cao. Vì vậy, vẫn cần nghiên cứu các hạt chất mang ổn định có sự kết hợp của tính chất phân bố kích thước lỗ và tổng diện tích bề mặt để có thể tạo ra sự kết hợp các đặc tính hoạt động thích hợp để sử dụng làm nền mang chất xúc tác, cụ thể là khi được sử dụng để làm nền mang các kim loại có hoạt tính xúc tác để sản xuất các chất xúc tác xử lý bằng hydro.

Cũng đã nhận thấy rằng các tính chất vật lý và hóa học của chất mang có thể phụ thuộc vào các quy trình điều chế nó và nhiều quy trình điều chế đã được phát triển để cố gắng tối ưu hóa các tính chất của chất mang để sử dụng làm vật liệu nền mang chất xúc tác. Ví dụ về vật liệu mang có lỗ thích hợp được mô tả dưới đây. Vật liệu mang như nhôm oxit thường được kết tủa bằng cách kết hợp hợp chất nhôm có tính axit, hòa tan trong nước chẳng hạn như muối nhôm, ví dụ nhôm sulfat, nhôm nitrat, hoặc nhôm clorua, và aluminat của kim loại kiềm như natri hoặc kali aluminat. (Xem, ví dụ, patent Mỹ số 4.154.812, Sanchez, M.G. và Laine, N.R., được chuyển nhượng cho W. R. Grace & Co., tài liệu này được đưa vào bản mô tả này bằng cách viện dẫn). Do đó, mặc dù các chất mang xúc tác, kể cả chất mang nhôm oxit, đã được biết đến, nhưng vẫn cần có các cải tiến hơn nữa để tạo ra chất mang có các tính chất được cải tiến hơn nữa.

Khi được sử dụng trong các quy trình hydrocracking phần cặn trong tầng sôi, các phương án của sáng chế tầng cặn chân không (vacuum residuum: VC) 1000+ °F hoặc sự biến đổi "phần cặn" và cặn khử lưu huỳnh bằng hydro (hydrodesulfurization: HDS) và khử vi cacbon bằng hydro (hydrodemicrocarbon residuum: HDMCR) hoặc hoạt tính khử vi cacbon trong khi vẫn duy trì chức năng kiểm soát sự lắng cặn của chất xúc tác. Sự biến đổi VR thành sản phẩm nhẹ hơn xảy ra do cracking nhiệt và hydrocracking có xúc tác ở nhiệt độ cao. Do đó, chất xúc tác xử lý bằng hydro thích hợp là cần thiết để tạo ra đặc tính thể tích lỗ, diện tích bề mặt và kích thước lỗ và sự phân bố lỗ thích hợp để tối đa hóa các phản ứng hydrocracking có xúc tác đặc biệt là liên quan đến các phân tử lớn có trong cặn. Tuy nhiên, như được bàn luận trên đây, do tính chất của nguyên liệu phần cặn, các chất xúc tác mất dần thể tích lỗ do sự lắng đọng của các kim loại như Ni và V có trong nguyên liệu này cũng như sự lắng đọng của than cốc mà có thể tạo thành ở nhiệt độ cao, do đó gây giảm hoạt tính hydrocracking của chất xúc tác theo tiến trình phản ứng, và cũng làm tăng sự tạo thành chất lắng cặn.

Các phương án của sáng chế bao gồm các phương pháp điều chế chất mang xúc tác cũng như xử lý bằng hydro, HDS, khử nitơ bằng hydro (hydrodenitration: HDN), khử kim loại bằng hydro (hydrodemetallation: HDM) và HDMCR và các chất xúc tác khác được điều chế bằng cách sử dụng chất mang này, và đề cập đến các quy trình khử lưu huỳnh bằng hydro, khử nitơ bằng hydro hoặc khử vi cacbon bằng hydro đối với nguyên liệu hydrocacbon bằng cách sử dụng chất xúc tác nêu trên. Cụ thể hơn, các phương án cũng đề cập đến phương pháp điều chế chất mang xúc tác xốp và chất xúc tác bằng cách sử dụng chất mang có đặc tính lỗ xác định và được ưu tiên như vậy, bao gồm kích thước lỗ và phân bố kích thước lỗ, và chứa ít nhất một kim loại và/hoặc hợp chất kim loại thuộc nhóm 6 (còn được gọi là nhóm VIB) và nhóm 8, 9 và 10 (còn được gọi là nhóm VIII) của Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học.

Trong quá trình thực hiện các phản ứng xử lý bằng hydro, các phân tử của nguyên liệu lớn chưa được biến đổi hoặc đã được biến đổi một phần có thể kết tụ và kết tủa từ toàn bộ sản phẩm lỏng và tạo thành chất lắng cặn, một sản phẩm phụ

của quy trình xử lý bằng hydro rất không mong muốn, sản phẩm phụ này có thể làm tắc các thiết bị bố trí phía sau, như thiết bị trao đổi nhiệt, thiết bị phân tách và thiết bị cất phân đoạn. Mong muốn phát triển các chất xúc tác có hoạt tính xúc tác và/hoặc độ ổn định xúc tác được cải thiện, cụ thể là trong các quy trình sử dụng EB không tác động tiêu cực đến sự tạo thành chất lắng cặn, do đó cho phép các thiết bị tinh chế sử dụng các thiết bị biến đổi bằng hydro loại EB để tạo ra các sản phẩm dầu mỏ nhiều hơn và nhẹ hơn và có tính kinh tế hơn.

### **Bản chất kỹ thuật của sáng chế**

Một phương án của sáng chế bao gồm chất xúc tác có nền mang chứa ít nhất một kim loại của nhóm 6, theo cách khác được gọi là nhóm VIB, của Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học, ít nhất một kim loại của nhóm 8, 9 hoặc 10, theo cách khác được gọi là nhóm VIII, của Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học, và tùy ý chứa phospho, trong đó các kim loại nêu trên, và phospho khi có mặt, được mang trên chất mang hoặc nền mang có lỗ, chất mang hoặc nền mang này có tổng thể tích lỗ (TPV) nằm trong khoảng từ khoảng 0,6 cm<sup>3</sup>/g (cc/g) đến khoảng 1,1 cm<sup>3</sup>/g (cc/g) và bao gồm: (a) bằng hoặc lớn hơn khoảng 78% đến khoảng 95% TPV là các lỗ có đường kính nhỏ hơn 200 Ångstrom (Å); (b) lớn hơn khoảng 2% đến nhỏ hơn khoảng 19% TPV là các lỗ có đường kính nằm trong khoảng từ 200 Å đến nhỏ hơn 1000 Å; và (c) bằng hoặc lớn hơn 3% đến nhỏ hơn 12% TPV là các lỗ có đường kính bằng hoặc lớn hơn 1000 Å.

Các phương án khác bao gồm các quy trình xử lý nguyên liệu hydrocacbon để tạo ra các sản phẩm đã xử lý, các quy trình nêu trên được chọn từ nhóm bao gồm: (A) khử kim loại bằng hydro, khử nitơ bằng hydro, khử lưu huỳnh bằng hydro, hydrocracking, quy trình nêu trên bao gồm bước cho nguyên liệu nêu trên trong ít nhất một thiết bị phản ứng tiếp xúc với hydro trong điều kiện hydrocracking với chất xúc tác và bước thu hồi sản phẩm nêu trên; (B) xử lý bằng hydro đối với nguyên liệu hydrocacbon nêu trên chứa các thành phần sôi ở nhiệt độ trên 1000°F (537,8°C), và các thành phần được chọn từ nhóm bao gồm hợp chất chứa lưu huỳnh, hợp chất chứa nitơ, hợp chất chứa kim loại, atphanten, cặn

cacbon, tiền chất chất lắng cặn, và các hỗn hợp của chúng, bao gồm bước cho nguyên liệu nêu trên tiếp xúc với hydro và chất xúc tác trong điều kiện xử lý bằng hydro đẳng nhiệt hoặc gần như đẳng nhiệt và bước thu hồi sản phẩm đã xử lý nêu trên; (C) biến đổi bằng hydro đối với nguyên liệu hydrocacbon nêu trên có các thành phần có điểm sôi lớn hơn 1000°F (537,8°C) để tạo thành sản phẩm có tỷ lệ tăng của các thành phần có điểm sôi nhỏ hơn khoảng 1000°F (537,8°C) bao gồm bước cho nguyên liệu nêu trên tiếp xúc với hydro và chất xúc tác trong điều kiện xử lý bằng hydro đẳng nhiệt hoặc gần như đẳng nhiệt và bước thu hồi sản phẩm nêu trên; và (D) biến đổi bằng hydro đối với nguyên liệu nêu trên, bao gồm bước cho nguyên liệu bao gồm dầu hydrocacbon nêu trên tiếp xúc với hydro và chất xúc tác trong điều kiện nhiệt độ cao trên khoảng 600°F (315,6°C) và áp suất trên khoảng 500 p.s.i.g (3447,3 kPa) và bước thu hồi sản phẩm nêu trên; chất xúc tác nêu trên chứa ít nhất một kim loại của nhóm 6, theo cách khác được gọi là nhóm VIB, của Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học, ít nhất một kim loại của nhóm 8, 9 hoặc 10, theo cách khác được gọi là nhóm VIII, của Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học, và tùy ý chứa phospho, trong đó các kim loại nêu trên, và phospho khi có mặt, được mang trên chất mang hoặc nền mang có lỗ: nền mang này bao gồm nhôm oxit xốp có tổng thể tích lỗ (TPV) nằm trong khoảng từ khoảng 0,6 cm<sup>3</sup>/g (cc/g) đến khoảng 1,1 cm<sup>3</sup>/g (cc/g) và phân bố kích thước lỗ và dung lượng lỗ tương ứng với các giá trị khi đo được bằng phương pháp đo độ xốp bằng thủy ngân: (1) bằng hoặc lớn hơn khoảng 78% đến khoảng 95% tổng thể tích lỗ (TPV) là các lỗ có đường kính nhỏ hơn 200 Ångstrom (Å); (2) lớn hơn khoảng 2% đến nhỏ hơn khoảng 19% TPV là các lỗ có đường kính nằm trong khoảng từ 200 (Å) đến nhỏ hơn 1000 Å; (3) bằng hoặc lớn hơn 3% đến nhỏ hơn 12% thể tích lỗ là các lỗ có đường kính bằng hoặc lớn hơn 1000 Å.

Theo một phương án nữa, nền mang có d<sub>50</sub> lớn hơn khoảng 100 Å và nhỏ hơn khoảng 150 Å.

## Mô tả vắn tắt hình vẽ

Fig.1 là đồ thị minh họa phân bố kích thước lỗ của chất xúc tác được mang trên chất mang nhôm oxit tạo ra trong ví dụ 9.

## Mô tả chi tiết sáng chế

### Định nghĩa

Khi được sử dụng trong bản mô tả này, các thuật ngữ hoặc cụm từ dưới đây có các nghĩa đã nêu.

Các thuật ngữ "chất xúc tác" và "hệ chất xúc tác" được sử dụng thay thế lẫn nhau trong bản mô tả này.

Thuật ngữ "khoảng" khi được sử dụng làm từ bỏ nghĩa cho, hoặc kết hợp với, một giá trị biến thiên, đặc tính hoặc điều kiện được dự định để biểu thị rằng các số, khoảng, đặc tính và điều kiện được bộc lộ trong bản mô tả này là linh hoạt và việc thực hành sáng chế bởi người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này bằng cách sử dụng nhiệt độ, tốc độ, thời gian, nồng độ, lượng, dung lượng, tính chất như kích thước, bao gồm kích thước lỗ, thể tích lỗ, diện tích bề mặt, v.v., mà nằm ngoài khoảng đã nêu hoặc khác với một giá trị đã nêu, sẽ đạt được kết quả hoặc các kết quả mong muốn như được mô tả trong đơn sáng chế này, cụ thể là, điều chế các hạt mang xúc tác có lỗ xốp có các đặc tính xác định và sử dụng chúng để điều chế các chất xúc tác hoạt động và các quy trình sử dụng các chất xúc tác này.

Thuật ngữ "thành phần" khi được áp dụng cho, ví dụ, các kim loại của dung dịch tẩm chất xúc tác hoặc chính các chất xúc tác chỉ hợp chất hoặc phức chất bất kỳ, bao gồm muối, oxit, sulfua, hoặc hợp chất trung gian bất kỳ giữa oxit và sulfua của kim loại cần nghiên cứu.

Thuật ngữ "bao gồm": Trong toàn bộ bản mô tả, kể cả các điểm yêu cầu bảo hộ, thuật ngữ "bao gồm" và các biến thể của thuật ngữ này, cũng như "có", "chứa", và các biến thể của nó, có nghĩa là các bước, yếu tố, thành phần hoặc vật

liệu được nêu là cần thiết, nhưng các bước, yếu tố, thành phần hoặc vật liệu khác có thể được bổ sung và vẫn tạo thành cấu trúc trong phạm vi của các điểm yêu cầu bảo hộ hoặc phần bộc lộ này. Khi được trích dẫn để mô tả sáng chế và được trích dẫn trong yêu cầu bảo hộ, nó có nghĩa là sáng chế và những gì được yêu cầu bảo hộ được xem là những gì xảy đến và có khả năng hơn. Các thuật ngữ này, cụ thể là khi được sử dụng cho các điểm yêu cầu bảo hộ, là thuật ngữ mang tính bao gồm hoặc thuật ngữ mở và không loại trừ các yếu tố, thành phần, phương pháp, bước bổ sung không được nêu.

"Nguyên liệu" hoặc nguyên liệu dầu mỏ thường được xử lý bằng cách sử dụng các quy trình bao gồm các chất xúc tác theo sáng chế thường được mô tả là "nặng" hoặc "nhẹ". Thuật ngữ "nhẹ" và "nặng" đối với các phân cắt dầu mỏ được sử dụng trong bản mô tả này với nghĩa thông thường của nó trong ngành công nghiệp tinh chế lần lượt để chỉ khoảng điểm sôi tương đối thấp và cao. Dầu nhiên liệu nặng (heavy fuel oil: HFO) bao gồm cả sản phẩm cuối (nhiên liệu cặn) lẫn dòng tinh chế sơ cấp mà từ đó nó được pha trộn. Các thành phần của loại dầu nhiên liệu nặng là một nhóm chất khác nhau bao gồm các hydrocarbon có khối lượng phân tử khác nhau, số lượng cacbon khác nhau (thường từ khoảng  $C_7$  đến khoảng  $C_{50}$ ) và điểm sôi (từ khoảng  $250^{\circ}\text{F}$  đến khoảng  $1112^{\circ}\text{F}$  (từ khoảng  $121^{\circ}\text{C}$  đến  $600^{\circ}\text{C}$ ). Ngoài hydrocarbon dầu mỏ, chúng chứa một hoặc nhiều hợp chất dị vòng chứa lưu huỳnh, nitơ, và oxy, và hợp chất kim loại hoặc hữu cơ kim loại. Nhiên liệu nặng thành phẩm (nhiên liệu cặn) là sản phẩm chủ yếu bao gồm cặn của quy trình tinh chế sau khi gần như tất cả các hydrocarbon chất lượng cao hơn đã được cắt, được crackinh, hoặc được loại bỏ bằng xúc tác khỏi nguyên liệu dầu thô. Gần như tất cả (ít nhất 90% thể tích) dòng nguyên liệu hoặc nguyên liệu hydrocarbon thường nằm trong khoảng điểm sôi từ khoảng  $148,9^{\circ}\text{C}$  đến  $565,6^{\circ}\text{C}$  (từ khoảng  $300^{\circ}\text{F}$  đến  $1050^{\circ}\text{F}$ ) và tốt hơn là từ khoảng  $315,6^{\circ}\text{C}$  đến  $537,8^{\circ}\text{C}$  (từ khoảng  $600^{\circ}\text{F}$  đến  $1000^{\circ}\text{F}$ ). Nguyên liệu có thể bao gồm hỗn hợp của các phân cắt dầu mỏ như dầu khí khí quyển và chân không (atmospheric gas oil: AGO và vacuum gas oil: VGO). Nguyên liệu thích hợp bao gồm dầu khoáng hoặc dầu tổng hợp có chứa hydrocarbon nặng hoặc hỗn hợp của một hoặc nhiều phân cắt

của nó. Do đó, nguyên liệu đã biết như dầu khí cất trực tiếp, dầu khí chân không, dầu đã khử kim loại, cặn chân không đã khử asphan, phần cất của thiết bị luyện cốc, phần cất của thiết bị crackinh xúc tác, dầu đá phiến, dầu cát asphan, than đá lỏng và chất tương tự được dự tính. Nguyên liệu ưu tiên sẽ có khoảng điểm sôi bắt đầu ở nhiệt độ trên khoảng 260°C (trên khoảng 500°F). Nguyên liệu hydrocrackinh có thể chứa nitơ, thường có mặt dưới dạng hợp chất nitơ hữu cơ với lượng nằm trong khoảng từ 1 phần triệu đến 1,0% khối lượng. Nguyên liệu này thường cũng sẽ bao gồm hợp chất chứa lưu huỳnh đủ để tạo ra hàm lượng lưu huỳnh lớn hơn 0,15% khối lượng. Khoảng điểm sôi của các phần cất sản phẩm khác nhau thu hồi được trong một nhà máy tinh chế cụ thể bất kỳ sẽ thay đổi tùy thuộc vào các yếu tố như đặc tính của nguồn dầu thô, thị trường nội địa của nhà máy tinh chế, giá sản phẩm, v.v.. Viện dầu mỏ Hoa Kỳ (American Petroleum Institute: API) đã khuyến nghị cho EPA một danh sách tên chung dùng cho các dòng tinh chế phù hợp với vận hành công nghiệp và bao gồm tất cả các quy trình đã biết được sử dụng bởi các nhà máy tinh chế. Danh sách, bao gồm các tên chung, số CAS và định nghĩa của mỗi dòng, được công bố bởi EPA là "Addendum I, Generic Terms Covering Petroleum Refinery Process Streams". Định nghĩa của các dòng này cũng có thể được tìm thấy trong "High Production Volume (HPV) Chemical Challenge Program, Test Plan, Heavy Fuel Oils Category", được trình cho US EPA, The Petroleum HPV Testing Group (ngày 17 tháng 6 năm 2004), phụ lục A, trang 38-42. Các dòng dầu mỏ thích hợp để xử lý bằng cách sử dụng các chất xúc tác theo sáng chế được xác định trong tài liệu của EPA, nội dung của tài liệu này được đưa vào bản mô tả này bằng cách viện dẫn.

Thuật ngữ "nhóm" hoặc "các nhóm": Tham chiếu bất kỳ đến nhóm hoặc các nhóm của Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học tốt hơn là đến nhóm hoặc các nhóm như được phản ánh trong Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học sử dụng hệ IUPAC để đánh số các nhóm nguyên tố thành các nhóm từ 1 đến 18. Tuy nhiên, trong phạm vi mà một nhóm được xác định bởi chữ số La Mã theo, ví dụ, Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học như được công bố trong "Hawley's Condensed Chemical Dictionary" (2001) (hệ thống "CAS") nó sẽ xác định tiếp

một hoặc nhiều nguyên tố của nhóm đó để tránh nhầm lẫn và tạo ra sự tham chiếu chéo với ký hiệu nhận dạng IUPAC bằng số.

"Đường kính lỗ trung bình" (median pore diameter: MPD) có thể được tính toán, ví dụ, dựa vào thể tích, diện tích bề mặt hoặc dựa vào số liệu phân bố kích thước lỗ. Đường kính lỗ trung bình được tính theo thể tích có nghĩa là đường kính lỗ mà trên đó có một nửa tổng thể tích lỗ; đường kính lỗ trung bình được tính theo diện tích bề mặt có nghĩa là đường kính lỗ mà trên đó có một nửa tổng diện tích bề mặt lỗ. Và đường kính lỗ trung bình được tính dựa vào sự phân bố kích thước lỗ nghĩa là đường kính lỗ mà trên đó một nửa số các lỗ có đường kính lớn hơn theo phân bố kích thước lỗ được xác định như được mô tả ở những phần khác trong bản mô tả này, ví dụ, bằng cách sử dụng phương pháp xâm nhập thủy ngân.

"Vi lỗ" khi như sử dụng trong bản mô tả này chỉ các lỗ có mặt trong chất xúc tác hoặc chất mang xúc tác được tạo ra bởi các quy trình theo sáng chế có đường kính nhỏ hơn 200 Å.

"Lỗ trung bình" như được sử dụng trong bản mô tả này chỉ các lỗ có mặt trong chất xúc tác hoặc chất mang xúc tác được tạo ra bởi các quy trình theo sáng chế có đường kính nằm trong khoảng từ 200 Å đến nhỏ hơn 1000 Å.

"Lỗ lớn" như được sử dụng trong bản mô tả này chỉ các lỗ có mặt trong chất xúc tác hoặc chất mang xúc tác được tạo ra bởi các quy trình theo sáng chế có đường kính bằng hoặc lớn hơn 1000 Å.

Mỗi định nghĩa ở trên về vi lỗ, lỗ trung bình và lỗ lớn được xem là khác biệt sao cho không có sự trùng lặp và các lỗ không được đếm hai lần khi tổng kết tỷ lệ phần trăm hoặc giá trị trong phân bố kích thước lỗ của một mẫu cho trước bất kỳ.

Thuật ngữ "d50" chỉ đường kính lỗ trung bình khi đo được bằng phép đo độ xốp bằng thủy ngân. Do đó, nó tương ứng với đường kính lỗ trung bình được tính dựa vào phân bố kích thước lỗ và là đường kính lỗ mà trên đó một nửa số các

lỗ có đường kính lớn hơn. Các giá trị  $d_{50}$  được trình bày trong bản mô tả này dựa vào sự giải hấp nitơ bằng cách sử dụng phương pháp tính đã biết rõ được mô tả bởi E.P. Barrett, L.G. Joyner và P.P. Halenda ("BJH"), "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms", J. Am. Chem. Soc., 1951, 73 (1), trang từ 373 đến 380.

Thuật ngữ "kiểu lỗ" như được sử dụng trong bản mô tả này chỉ đường kính lỗ tương ứng với đỉnh cực đại của đường cong phân bố kích thước lỗ (pore size distribution: PSD) trong đó thể tích xâm nhập thủy ngân vi sai, tính theo  $\text{cm}^3/\text{g}$  ( $\text{cc/g}$ ), được vẽ đồ thị dưới dạng hàm số của vi phân log của đường kính lỗ ( $dV/d\log D$ ).

Thuật ngữ "tổng thể tích lỗ" như được sử dụng trong bản mô tả này chỉ thể tích tích lũy tính theo  $\text{cm}^3/\text{g}$  ( $\text{cc/g}$ ) của tất cả các lỗ có thể phân biệt được bởi sự giải hấp nitơ hoặc thẩm thủy ngân, còn được gọi là phương pháp (phép đo độ xốp) xâm nhập thủy ngân. Đối với các hạt chất mang hoặc nền mang chất xúc tác và cụ thể là đối với bột nhôm oxit, phân bố đường kính lỗ và thể tích lỗ có thể được tính dựa vào đường đẳng nhiệt giải hấp nitơ (giả định lỗ hình trụ) bằng kỹ thuật B.E.T. (hoặc BET) như được mô tả bởi S. Brunauer, P. Emmett, và E. Teller trong Journal of American Chemical Society, 60, trang 209-31.9 (1939); ngoài ra xem ASTM D 3037 về quy trình xác định diện tích bề mặt bằng cách sử dụng phương pháp BET nitơ.

ASTM D4284-07, "Phương pháp thử nghiệm tiêu chuẩn để xác định phân bố thể tích lỗ của chất xúc tác bằng phép đo độ xốp xâm nhập thủy ngân" là một thử nghiệm đã được chấp nhận được sử dụng để xác định phân bố thể tích lỗ ở chất xúc tác và các hạt chất mang hoặc nền mang chất xúc tác đối với đường kính biểu kiến của các lỗ vào các lỗ. Như được bàn luận trên đây, nhìn chung, cả kích thước lỗ lẫn thể tích lỗ trong chất xúc tác đều ảnh hưởng đến tính năng của nó. Do đó, phân bố thể tích lỗ là hữu dụng để hiểu được tính năng xúc tác và có thể là một trong số các đặc tính được định rõ cho một chất xúc tác có thể được mong đợi để thực hiện theo cách mong muốn. Các giá trị về thể tích lỗ, bao gồm tổng

thể tích lỗ hoặc tổng thể tích xâm nhập, và các thuộc tính khác nhau của sự phân bố thể tích lỗ, như tỷ lệ phần trăm của các lỗ trong các khoảng kích thước khác nhau, cũng như kiểu lỗ, được xác định dựa trên phương pháp xâm nhập thủy ngân.

Phân bố đường kính lỗ có thể được tính bằng công thức:

$$\text{đường kính lỗ (tính theo \AA)} = \frac{150.000}{\text{áp suất thủy ngân tuyệt đối (tính theo bar)}}$$

và theo phương pháp thẩm thủy ngân (như được mô tả bởi H. L. Ritter và L. C. Drake trong ấn phẩm Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition 17, 787 (1945)), sử dụng áp suất thủy ngân nằm trong khoảng từ 1 đến 2000 bar (100 đến 200.000 kPa). Thẩm thủy ngân là kỹ thuật được chọn khi số lượng lỗ có đường kính <60 Å là nhỏ như trong trường hợp của hạt kết tụ chẳng hạn.

Tổng thể tích lỗ N<sub>2</sub> của một mẫu là tổng thể tích lỗ nitơ khi được xác định bằng phương pháp giải hấp nitơ được mô tả ở trên. Tương tự, tổng thể tích lỗ thủy ngân của một mẫu là tổng thể tích lỗ thủy ngân khi được xác định bằng phương pháp thẩm thủy ngân được mô tả ở trên bằng cách sử dụng, ví dụ, góc tiếp xúc bằng 130°, sức căng bề mặt bằng 0,485 N/m (485 dyn/cm) và tỷ trọng Hg bằng 13,5335 g/cm<sup>3</sup> (g/cc).

Thuật ngữ "diện tích bề mặt" trong bản mô tả này chỉ diện tích bề mặt riêng được xác định bằng sự hấp phụ nitơ bằng cách sử dụng kỹ thuật BET như được mô tả ở trên, ở dạng bột hoặc dạng hạt kết tụ.

Tất cả các tính chất hình thái học liên quan đến khối lượng, như thể tích lỗ (PV) (cm<sup>3</sup>/g (cc/g)) hoặc diện tích bề mặt (SA) (m<sup>2</sup>/g) có thể được tiêu chuẩn hóa thành "cơ sở không có kim loại" theo các quy trình đã biết rõ trong lĩnh vực kỹ thuật này. Tuy nhiên, các tính chất hình thái học được trình bày trong bản mô tả này là dựa trên cơ sở "như đo được" mà không cần hiệu chỉnh hàm lượng các kim loại.

Thuật ngữ "bảng tuần hoàn": Tất cả các tham chiếu đến Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học trong bản mô tả này chỉ Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học, được công bố bởi Liên minh quốc tế hóa học tinh khiết và ứng dụng (International Union of Pure and Applied Chemistry: IUPAC), được công bố trực tuyến tại [http://old.iupac.org/reports/periodic\\_table/](http://old.iupac.org/reports/periodic_table/); phiên bản cập nhật ngày 19 tháng 2 năm 2010.

Thuật ngữ "gần như": Trừ khi có quy định khác, đối với một tính chất, đặc tính hoặc giá trị biến thiên cụ thể, thuật ngữ "gần như" khi được sử dụng cho một tiêu chuẩn bất kỳ, như tính chất, đặc tính hoặc giá trị biến thiên, nghĩa là đáp ứng tiêu chuẩn đã nêu theo cách sao cho người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này có thể hiểu rằng lợi ích cần đạt được, hoặc giá trị điều kiện hoặc tính chất mong muốn là được đáp ứng. Ví dụ, xem phần dưới đây về việc sử dụng thuật ngữ "gần như" liên quan đến phần mô tả về sự phân bố kích thước lỗ đơn đỉnh.

Khi được sử dụng liên quan đến các quy trình khác nhau để xử lý nguyên liệu hydrocacbon, cụm từ "gần như đẳng nhiệt" thường được hiểu là để chỉ sự vận hành quy trình sao cho nhiệt độ thường có thể thay đổi trong toàn tầng xúc tác nhỏ hơn khoảng 50°F (10°C), tốt hơn là nhỏ hơn khoảng 40°F (4,4°C), tốt hơn nữa là nhỏ hơn khoảng 30°F (-1,1°C), ví dụ, nhỏ hơn khoảng 20°F (-6,7°C), như gần 0°F (-17,8°C) và lên đến khoảng (20°F) (-6,7°C) hoặc 30°F (-1,1°C) hoặc 40°F (4,4°C) hoặc lớn bằng 50°F (10°C). Nói cách khác, sự vận hành quy trình như vậy có thể được gọi là sự vận hành đẳng nhiệt ngay cả khi có sự thay đổi nhiệt độ như được mô tả ở trên.

Chất mang hoặc nền mang hữu dụng theo sáng chế thường được xác định là chất mang "có lỗ"; đối với mục đích của sáng chế này, chất mang như vậy thường sẽ được hiểu là bao gồm nhiều lỗ, có sự đục lỗ và/hoặc độ xốp. Ví dụ về vật liệu chất mang có lỗ thích hợp bao gồm silic oxit, silica gel, silic oxit-nhôm oxit, nhôm oxit, titan oxit, titan oxit-nhôm oxit, ziricon oxit, bo oxit, terrana, cao lanh, magie silicat, magie cacbonat, magie oxit, nhôm oxit, nhôm oxit kết tủa,

nhôm oxit hoạt tính, bauxit, kizengua, đá bột, sét tự nhiên, sét tổng hợp, sét cation hoặc sét anion như saponit, bentonit, cao lanh, sepiolit hoặc hydrotalxit, và các hỗn hợp của chúng. Vật liệu chất mang có lỗ ưu tiên là silic oxit, silic oxit-nhôm oxit, nhôm oxit, titan oxit, titan oxit-nhôm oxit, ziricon oxit, bentonit, bo oxit, và các hỗn hợp của chúng; silic oxit, silic oxit-nhôm oxit, và nhôm oxit được đặc biệt ưu tiên. Nhôm oxit để sử dụng làm chất mang có thể được điều chế, ví dụ, bằng cách biến đổi tiền chất nhôm oxit ở dạng giả boehmit, thành dạng ưu tiên để sử dụng làm vật liệu chất mang, gama-nhôm oxit, thường bằng cách nung.

#### Điều chế bột nhôm oxit

Khi thực hiện các phương án của sáng chế, chế phẩm nhôm oxit thường được điều chế theo các quy trình theo mẻ trong đó nhôm oxit được kết tủa dưới nồng độ chất phản ứng và điều kiện phản ứng được kiểm soát, bao gồm nhiệt độ, thời gian, độ pH, tốc độ cấp chất phản ứng và các thông số tương tự. Các quy trình này thường đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này (xem, ví dụ, U.S. 4.154.812, Sanchez và cộng sự, U.S. 6.403.526, Lussier và cộng sự, và các sáng chế được trích dẫn trong đó, nội dung của các tài liệu này được đưa vào bản mô tả này bằng cách viện dẫn); các phương pháp điều chế nhôm oxit liên quan được bộc lộ trong bản mô tả này.

Theo một phương án ưu tiên để điều chế nhôm oxit, bánh lọc đã được tạo ra trong quá trình tổng hợp được sấy để tạo ra bột nhôm oxit có thể được bảo quản dễ dàng mà không bị giảm chất lượng trong khoảng thời gian dài trước khi sử dụng trong quá trình xử lý tiếp theo. Việc sấy bánh lọc có thể được thực hiện bằng một số phương pháp, như sấy khay, sấy băng tải, sấy phun, sự kết hợp của các phương pháp này và các phương pháp tương tự. Điều kiện sấy thường được điều chỉnh để thực hiện việc loại bỏ một phần nước, ví dụ, đến mức độ nằm trong khoảng từ khoảng 20% khối lượng đến khoảng 35% khối lượng chất bay hơi, tốt hơn là từ khoảng 22% khối lượng đến khoảng 30% khối lượng, ví dụ, khoảng 23, 24, 25, 26, 27, 28, hoặc 29% khối lượng chất bay hơi.

Bột nhôm oxit khô hoặc bánh lọc nhôm oxit đã rửa, hoặc cả hai, và nước được trộn hoặc được hòa lẫn để tạo ra cái gọi là hỗn hợp hoặc bột nhào ẩm hoặc ướt. Tùy ý, môi trường nước axit hoặc bazơ, như dung dịch nước của axit hoặc muối axit, cũng có thể được bổ sung vào hỗn hợp. Khi bổ sung axit, tốt hơn là dung dịch nước của monoaxit vô cơ được hòa lẫn với nước và nhôm oxit để tạo ra hỗn hợp. Axit clohydric và các monoaxit mạnh khác, kể cả axit nitric có thể được sử dụng; axit nitric được ưu tiên. Các axit hữu dụng khác bao gồm axit hữu cơ như axit axetic, axit formic, axit propionic và axit tương tự. Theo cách khác, bazơ gốc nước như amoni hydroxit có thể được sử dụng. Ngoài ra, như được bộc lộ trong lĩnh vực kỹ thuật này, bột sản phẩm tái chế đã được nung với lượng lên đến khoảng 25% khối lượng nhôm oxit tổng cộng có thể được bổ sung một cách có lợi trong bước này.

Hỗn hợp thu được từ bước nêu trên được gọi là hỗn hợp ẩm. Hỗn hợp này được tạo hình thành chất mang, như ở dạng viên hoặc các hình dạng khác, như được mô tả ở những phần khác trong bản mô tả này. Bước này được thực hiện dễ dàng bằng cách đùn hỗn hợp ẩm, sau đó là bước sấy và nung các viên này.

Bước nung có thể được thực hiện theo mẻ hoặc liên tục bằng cách cho sản phẩm chất mang nhôm oxit đã được tạo hình tiếp xúc với khí nóng mà có thể là khí được gia nhiệt gián tiếp hoặc sản phẩm cháy của các nhiên liệu thông thường với không khí. Dù là sử dụng phương pháp cụ thể nào, sản phẩm thường được nung ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ khoảng 537,8°C (1000°F) đến khoảng 1093,3°C (2000°F), theo cách khác, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ khoảng 648,9°C (1200°F) đến khoảng 1037,8°C (1900°F), như từ khoảng 760°C (1400°F) đến khoảng 982,2°C (1800°F), trong khoảng thời gian nằm trong khoảng từ khoảng 30 phút đến khoảng 3 giờ, tốt hơn là từ khoảng 30 phút đến khoảng 2 giờ.

Một tính chất khác có thể được sử dụng để cho biết có thu được bột thích hợp hay không đó là "chỉ số phân tán" (dispersibility index: DPI). Phương pháp thử nghiệm được sử dụng để thu được giá trị DPI như nêu trong bản mô tả này được mô tả như sau:

Mẫu bột nhôm oxit (8 g chất nền khô) được trộn với 99 ml dung dịch nước axit nitric 0,078 N trong 5 phút trong máy pha trộn. Huyền phù đặc thu được được phân tích bằng dụng cụ Micromeritics Sedigraph® III (Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA). Phần trăm khối lượng tích lũy của hạt dưới 1 micromet được tính bằng dụng cụ này và được báo cáo dưới dạng DPI. Một phương pháp thử nghiệm khác được mô tả, ví dụ, trong U.S. 6.919.294, bắt đầu từ cột 4, dòng 45 và dựa vào lượng bột vẫn được tạo huyền phù so với lượng được tách khỏi huyền phù đặc bằng cách sử dụng máy ly tâm.

Đối với mục đích của sáng chế này, giá trị DPI hữu dụng sẽ lớn hơn khoảng 40%; ví dụ từ khoảng 40% đến bằng hoặc nhỏ hơn khoảng 100%; như từ khoảng 40% đến khoảng 90%; ví dụ, từ khoảng 45% đến khoảng 85%.

#### Tính chất của nền mang nhôm oxit

Như được mô tả ở trên, bột sau đó được trộn với nước và tùy ý với các hạt mịn đã được tái chế và axit như axit nitric và được đun để tạo ra các hạt nền mang như ở dạng viên sau đó được sấy và tốt hơn là được nung. Trong phần mô tả dưới đây, sản phẩm được tạo ra ở giai đoạn này của quy trình được gọi là "hạt nền mang nhôm oxit", hạt nền mang chất xúc tác hoặc "hạt chất mang xúc tác" hoặc đơn giản là hạt "nền mang" hoặc hạt "chất mang".

Một số tính chất của hạt nền mang nhôm oxit được tạo ra theo các phương pháp tổng hợp được mô tả ở trên thường được xác định và nói chung đặc trưng cho hạt. Các tính chất và các phương pháp thử nghiệm khác nhau được xác định ở trên và cũng được đề cập đến trong các ví dụ dưới đây. Các giá trị tiêu biểu cho một số tính chất được tóm tắt như sau.

Tổng thể tích lỗ thủy ngân của một mẫu là tổng thể tích lỗ thủy ngân khi được xác định bằng phương pháp thẩm thủy ngân được mô tả ở trên.

Các hạt nền mang hoặc chất mang nhôm oxit theo sáng chế này có tổng thể tích lỗ (đôi khi được gọi là tổng thể tích xâm nhập, (total intrusion volume: TIV) TIV, hoặc tổng thể tích lỗ thủy ngân, mà chỉ các số đo được thực hiện bằng

cách sử dụng phương pháp xâm nhập thủy ngân) tính theo  $\text{cm}^3/\text{g}$  ( $\text{cc/g}$ ), thường nằm trong khoảng từ khoảng 0,6 đến khoảng 1,1  $\text{cm}^3/\text{g}$  ( $\text{cc/g}$ ); tốt hơn là từ khoảng 0,75 đến khoảng 0,95, tốt hơn là từ khoảng 0,78 đến khoảng 0,93, ví dụ, từ khoảng 0,78 đến khoảng 0,85  $\text{cm}^3/\text{g}$  ( $\text{cc/g}$ ).

Các hạt nền mang hoặc chất mang nhôm oxit được tạo ra theo sáng chế có tổng diện tích bề mặt nitơ tính theo  $\text{m}^2/\text{g}$ , thường bằng ít nhất khoảng 185, tốt hơn là ít nhất khoảng 195 và tốt nhất là ít nhất khoảng 205  $\text{m}^2/\text{g}$ . Trong mỗi trường hợp, hạt nền mang hoặc chất mang tiêu biểu có thể có tổng diện tích bề mặt nitơ bằng khoảng 275  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Dung lượng lỗ lớn của hạt chất mang, cụ thể là kích thước lỗ bằng hoặc lớn hơn 1000 Å đo được bằng cách sử dụng phương pháp thấm thủy ngân, sẽ thường bằng hoặc lớn hơn 3% đến nhỏ hơn hoặc bằng 12%; tốt hơn là bằng hoặc lớn hơn 3% đến nhỏ hơn hoặc bằng khoảng 10% và tốt nhất là bằng hoặc lớn hơn 3% đến nhỏ hơn hoặc bằng khoảng 8% tổng thể tích lỗ. Ví dụ, trong mỗi khoảng được biểu thị, lượng "lớn hơn" 3% có thể là 3,1%, 3,2%, 3,3%, v.v. được biểu thị với một phần mười của một phần trăm và bao gồm 4%, 5%, 6%, 7% và v.v..

Dung lượng lỗ trung bình nitơ của hạt chất mang, cụ thể là các lỗ có đường kính nằm trong khoảng từ 200 Å đến nhỏ hơn 1000 Å đo được bằng cách sử dụng phương pháp thấm thủy ngân, sẽ thường nằm trong khoảng từ lớn hơn khoảng 2% đến nhỏ hơn khoảng 19%; tốt hơn là từ khoảng 2% đến nhỏ hơn khoảng 15%; và tốt hơn nữa là từ khoảng 3% đến khoảng 10% tổng thể tích lỗ.

Dung lượng vi lỗ của hạt chất mang đo được bằng cách sử dụng phương pháp thấm thủy ngân, cụ thể là hạt chất mang có các lỗ có đường kính nhỏ hơn 200 Å, sẽ thường lớn hơn khoảng 78%, tốt hơn là lớn hơn khoảng 80% và tốt nhất là lớn hơn khoảng 85% tổng thể tích lỗ, dung lượng vi lỗ này có thể thường nằm trong khoảng từ lớn hơn khoảng 78% đến khoảng 95%, và bao gồm các giá trị riêng rẽ và các khoảng thay thế trong khoảng này.

Các hạt chất mang hoặc hạt nền mang còn khác biệt ở chỗ, chúng có kiểu lỗ (cũng đo được bằng cách sử dụng phương pháp thẩm thủy ngân) thường bằng hoặc lớn hơn khoảng 90 Å và nhỏ hơn khoảng 160 Å, tốt hơn là lớn hơn khoảng 100 Å và nhỏ hơn khoảng 150 Å, tốt hơn nữa là khoảng 110 Å và nhỏ hơn khoảng 140 Å.

Thường thì, các hạt nền mang hoặc hạt chất mang xúc tác được điều chế theo sáng chế có phân bố kích thước lỗ (pore size distribution: PSD) gần như đơn đỉnh hoặc một đỉnh với đỉnh chính tương ứng với kiểu lỗ phân bố. Đối với mục đích của sáng chế này, gần như đơn đỉnh có nghĩa là các hạt bao gồm chất mang hoặc nền mang có gần như một đỉnh trên đồ thị của thể tích lỗ so với đường kính lỗ (tính theo Å). Phân bố như vậy cho phép một hoặc nhiều đỉnh bổ sung ở đường kính lớn hơn khoảng 200 Å với điều kiện là nếu đỉnh bổ sung này có mặt, thì tổng thể tích của các lỗ được bao gồm trong đỉnh bổ sung này lớn hơn từ 0 đến khoảng 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0,8, 0,6, 0,4, 0,2, 0,1, 0,08, 0,06, 0,04, 0,02, hoặc 0,01 % tổng thể tích lỗ có trong chất mang hoặc nền mang. Tốt hơn là, chỉ một đỉnh rõ ràng có mặt trong sự phân bố này. Theo cách khác, một đỉnh thứ hai có thể có mặt với lượng lớn hơn từ 0 đến khoảng 5% tổng thể tích lỗ có mặt.

Các hạt chất mang hoặc hạt nền mang còn khác biệt ở chỗ, chúng có d50 (cũng đo được bằng cách sử dụng phương pháp thẩm thủy ngân) thường lớn hơn khoảng 100 Å và nhỏ hơn khoảng 150 Å, tốt hơn là lớn hơn khoảng 110 Å và nhỏ hơn khoảng 140 Å, tốt hơn nữa là khoảng 115 Å và nhỏ hơn khoảng 135 Å.

Fig.1 minh họa phân bố kích thước lỗ tiêu biểu của chất xúc tác được mang trên chất mang được điều chế theo sáng chế. Quan sát thấy rằng kiểu lỗ của mẫu này nằm trong khoảng từ 100 Å đến 200 Å, cụ thể là ở khoảng 130 Å.

Các hạt nền mang cũng có thể thường được đưa xử lý hoạt hóa nhiệt (còn được gọi là nung) ở nhiệt độ, tính theo °C, trong khoảng từ khoảng 450 đến khoảng 1100, tốt hơn là từ khoảng 550 đến khoảng 1000, và tốt nhất là từ khoảng 600 đến khoảng 900°C trong khoảng thời gian tính theo giờ thường nằm trong khoảng từ khoảng 0,2 đến khoảng 3, tốt hơn là từ khoảng 0,3 đến khoảng 2, và tốt

nhất là từ khoảng 0,5 đến khoảng 1,5 giờ. Môi trường trong đó tiến hành hoạt hóa thường là không khí, nhưng có thể bao gồm các khí trơ như nitơ.

#### Điều chế chất xúc tác

Nói chung, chất xúc tác xử lý bằng hydro, đặc biệt là chất xúc tác xử lý bằng hydro tăng sôi, có thể được tạo ra bằng cách sử dụng các phương pháp thay thế. Theo một phương pháp, bột nhôm oxit được trộn với nước và sau đó được đun để tạo thành nền mang chất xúc tác được tạo viên. Nền mang này được sấy và được nung, và tiền chất kim loại Mo và kim loại Ni được tẩm lên trên nền mang. Sau đó, các viên ướt đã tẩm được sấy và nung để tạo ra thành phẩm. Theo một phương pháp điều chế khác, nhôm oxit và tiền chất kim loại xác tác, nước, và các chất phụ gia như chất trợ đun, hóa chất tạo viên, và các chất tương tự, được trộn đồng thời và được đun thành viên. Sau đó, các viên ướt chứa kim loại được sấy và nung để tạo ra chất xúc tác thành phẩm.

Chất xúc tác thích hợp có thể được điều chế bằng cách tẩm chất mang xúc tác, tốt hơn là chất mang nhôm oxit có các tính chất được mô tả trong bản mô tả này, bằng cách sử dụng các chế phẩm gốc nước ổn định và các phương pháp như được mô tả trong U.S. 7.390.766, 7.560.407 và 7.642.212 (D.P. Klein, được chuyển nhượng cho Advanced Refining Technologies), tài liệu này được đưa vào bản mô tả này bằng cách viện dẫn. Một phương pháp và chế phẩm thích hợp bao gồm bước bổ sung vào một lượng nước thích hợp: (A) ít nhất một thành phần kim loại nhóm 8, 9 hoặc 10 gần như không hòa tan trong nước; và (B) ít nhất một thành phần axit chứa phospho gần như hòa tan trong nước với lượng không đủ để hòa tan ít nhất một thành phần kim loại nhóm 8, 9 hoặc 10 này, để tạo ra huyền phù đặc thường ở nhiệt độ môi trường, và bước kết hợp huyền phù đặc với: (C) ít nhất một thành phần kim loại nhóm 6; và (D) bước trộn hỗn hợp của (A), (B) và (C) và bước gia nhiệt hỗn hợp, trong khoảng thời gian và đến nhiệt độ đủ để (A), (B) và (C) tạo thành dung dịch; và (E) bước bổ sung một lượng nước nữa, nếu cần, để thu được nồng độ dung dịch của ít nhất một kim loại nhóm 8, 9 hoặc 10, ít nhất một kim loại nhóm 6 và phospho hữu dụng để tẩm chất mang; trong đó

nhóm 6 và nhóm 8, 9 và 10 là các nhóm của Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học. Theo các phương án ưu tiên khác: tỷ lệ mol của ít nhất một kim loại nhóm 8, 9 hoặc 10 so với kim loại nhóm 6 nằm trong khoảng từ khoảng 0,05 đến khoảng 0,45, với điều kiện là lượng ít nhất một kim loại nhóm 8, 9 hoặc 10 là đủ để xúc tiến tác dụng xúc tác của kim loại nhóm 6; nồng độ của kim loại nhóm 6, được biểu thị dưới dạng oxit, bằng ít nhất từ khoảng 3 đến khoảng 50 phần trăm khối lượng tính theo khối lượng chế phẩm; và lượng của thành phần axit chứa phospho đủ để tạo ra tỷ lệ mol của phospho so với kim loại nhóm 6 nằm trong khoảng từ khoảng 0,05 đến nhỏ hơn khoảng 0,25. Theo một phương án khác nữa, quy trình bao gồm bước tách phần bay hơi của dung dịch khỏi chất mang chưa nung đã được tẩm để thu được chất xúc tác khô có hàm lượng ẩm mong muốn.

Chất xúc tác “được tẩm sơ bộ” là chất xúc tác trong đó dung dịch hoặc các dung dịch chứa kim loại được bổ sung trước khi chất mang xúc tác có lỗ được nung. Dung dịch hoặc các dung dịch chứa các kim loại có thể được bổ sung trước hoặc sau khi tạo hình hạt chất xúc tác, nhưng khía cạnh quan trọng là dung dịch hoặc các dung dịch chứa kim loại cần được bổ sung trước khi vật liệu chất mang được nung. Tuy nhiên, có thể thu được lợi ích đáng kể nếu tạo hình chất mang chưa nung sau khi tẩm (tiếp xúc) bằng dung dịch nước chứa một hoặc nhiều kim loại xúc tác. Các lợi ích này được quan sát thấy ở dạng phân bố kim loại mong muốn nhiều hơn trong toàn bộ chất mang trong chất xúc tác thành phẩm. Do đó, chất xúc tác “được tẩm sơ bộ” có thể được điều chế như sau:

Bột nhôm oxit giả boehmit chưa nung được trộn kỹ với nước, hoặc tùy ý với dung dịch nước loãng của axit nitric, và hỗn hợp được kết hợp với một lượng thích hợp của dung dịch chứa các kim loại ổn định. Dung dịch này thường chứa molybden, niken và phospho, cộng với một lượng tùy ý nữa của dung dịch chứa các kim loại của một hoặc nhiều kim loại thuộc nhóm 8, 9 và 10, nếu cần để tạo ra lượng kim loại mong muốn trên chất xúc tác thành phẩm. Lưu ý là, một hoặc nhiều kim loại thuộc nhóm 8, 9 và 10, được sử dụng để đạt được lượng tùy ý nữa của một hoặc nhiều kim loại thuộc nhóm 8, 9 và 10, thường được lựa chọn để hòa tan trong nước trong điều kiện nhiệt độ xử lý.

Hỗn hợp chứa kim loại, thường chứa từ khoảng 50 đến khoảng 65 phần trăm khối lượng ẩm, được tạo hình thành các hạt chất xúc tác có kích thước mong muốn, tốt hơn là bằng cách đùn. Các hạt chất xúc tác tạo thành được sấy ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ khoảng 110 đến khoảng 150°C, và sau đó được nung ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ khoảng 500 đến khoảng 750°C trong khoảng từ một đến khoảng hai giờ.

Chất xúc tác “được tẩm sau” là chất xúc tác trong đó dung dịch hoặc các dung dịch chứa các kim loại được bổ sung sau khi chất mang xúc tác có lỗ được nung. Chất mang xúc tác có lỗ có thể được nung trước hoặc sau khi tạo hình hạt chất xúc tác, nhưng điều quan trọng là dung dịch hoặc các dung dịch chứa các kim loại cần được bổ sung sau khi vật liệu chất mang được nung. Do đó, chất xúc tác “được tẩm sau” có thể được điều chế như sau:

Bột nhôm oxit giả boehmit chưa nung được trộn kỹ với nước, hoặc tùy ý với dung dịch nước loãng của axit nitric, và hỗn hợp nhôm oxit, chứa khoảng từ 50 đến 65 phần trăm khối lượng ẩm, sau đó được tạo hình thành các hạt chất xúc tác có kích thước và hình dạng mong muốn, tốt hơn là bằng cách đùn. Các hạt đã tạo thành được sấy ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ khoảng 110 đến khoảng 150°C, và sau đó được nung ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ khoảng 400 đến khoảng 750°C trong khoảng từ một đến hai giờ. Các hạt khô và đã nung được tiếp xúc với một lượng thích hợp của dung dịch chứa các kim loại ổn định. Ví dụ, dung dịch này thường chứa molybden, niken và phospho, cộng với một lượng tùy ý nữa của dung dịch của một hoặc nhiều kim loại của nhóm 8, 9 và 10 (cũng được xác định là nhóm VIII theo ký hiệu CAS), nếu cần, để tạo ra lượng mong muốn của các kim loại trên chất xúc tác thành phẩm, trong khi gần như và đồng đều điền đầy các lỗ. Sau một thời gian tiếp xúc thích hợp, các hạt chất xúc tác tạo thành được sấy ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ khoảng 110 đến khoảng 150°C, và sau đó được nung ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ khoảng 400 đến khoảng 750°C trong khoảng từ một đến khoảng hai giờ.

Quan sát thấy rằng sự khác biệt đáng kể giữa chất xúc tác được tẩm sơ bộ và chất xúc tác được tẩm sau là ở chỗ chất xúc tác được tẩm sau trải qua hai bước nung; thường thì bước thứ nhất gồm chủ yếu chất mang có lỗ và bước thứ hai trong đó chất mang đã “được nạp” bằng các thành phần kim loại có hoạt tính xúc tác kể cả thành phần phospho. Trái lại, chất xúc tác được tẩm sơ bộ trải qua một bước nung, như đã được mô tả.

Các nguyên tố hoặc các kim loại có hoạt tính xúc tác thích hợp của nhóm 8, 9 và 10 có mặt trong các thành phần theo sáng chế có thể bao gồm Fe, Co, Ni, Pd, Pt và các chất tương tự và hỗn hợp của chúng. Trong số các yếu tố hoặc kim loại này, được ưu tiên nhất là Co và Ni. Các nguyên tố hoặc các kim loại nhóm VIB thích hợp bao gồm Cr, Mo, W, và các hỗn hợp của chúng; được ưu tiên nhất là Mo và W. Các hỗn hợp ưu tiên của các thành phần kim loại bao gồm, ví dụ, niken và molybden, coban và molybden, vonfram và niken hoặc coban, molybden và hỗn hợp của coban và niken, vonfram và hỗn hợp của niken và coban, hỗn hợp của molybden và crom và niken, v.v.; hỗn hợp của molybden và niken được đặc biệt ưu tiên.

Một quy trình chung thích hợp để điều chế dung dịch tẩm ổn định có thể được mô tả như sau:

Dung dịch chứa niken và molybden kiềm có thể được điều chế bằng cách kết hợp nước, nguồn molybden, nguồn niken và nước amoniac theo tỷ lệ thích hợp. Nhiều nguồn molybden và niken có thể được sử dụng. Đối với molybden, các nguồn này bao gồm, nhưng không giới hạn ở: molybden trioxit, amoni đimolybdat, và amoni heptamolybdat. Đối với niken, các nguồn này bao gồm, nhưng không giới hạn ở niken cacbonat và niken nitrat. Khối lượng của các thành phần có thể được thay đổi để bảo đảm độ ổn định của dung dịch, cũng như nồng độ và tỷ lệ thích hợp của các kim loại. Khối lượng của các thành phần, thứ tự bổ sung, nhiệt độ và thời gian phản ứng cần thiết đã được biết rõ đối với người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này.

Chế phẩm xúc tác thường bao gồm từ khoảng 5 đến khoảng 35% khối lượng tổng các thành phần kim loại nhóm 6 và nhóm 8, 9 hoặc 10 hoặc các hỗn hợp của chúng, được tính dưới dạng các oxit tính trên tổng khối lượng chế phẩm xúc tác; tốt hơn là, từ khoảng 8 đến khoảng 30% khối lượng, tốt hơn nữa là từ khoảng 10 đến khoảng 25% khối lượng. Lượng các kim loại nhóm VIB và các kim loại nhóm VIII có thể được xác định bằng cách sử dụng phép đo phổ hấp thụ nguyên tử (atomic absorption spectrometry: AAS), phân tích bằng quang phổ kế plasma ghép đôi cảm ứng (inductively coupled plasmaspectrometer: ICP) và/hoặc huỳnh quang tia x (x-ray fluorescence: XRF).

Chế phẩm chất xúc tác có nền mang sau khi tẩy, sấy và nung, nghĩa là, trong đó các thành phần kim loại và phospho có mặt dưới dạng các oxit, và, tốt hơn là, trước bước sulfua hóa, nếu có, có các tính chất tương tự hoặc gần như tương tự được mô tả ở trên. Nói cách khác, các tính chất như kiểu lỗ, d50 và tỷ lệ phần trăm thể tích lỗ trong các khoảng khác nhau được mô tả ở trên, thường gần như tương tự trong chất xúc tác có nền như trong nền mang. Các tính chất như tổng thể tích lỗ hoặc tổng thể tích xâm nhập và diện tích bề mặt được biểu thị trên cơ sở đơn vị khối lượng thường sẽ gần như tương tự với điều kiện là các giá trị của chất xúc tác được biểu thị trên "cơ sở không có kim loại" để tính khối lượng của các kim loại hiện diện. Trong các trường hợp này, "gần như tương tự" được hiểu là để chỉ các giá trị nằm trong khoảng 15% của nhau; ví dụ trong khoảng 10%; kể cả trong khoảng 5% của nhau.

Thuật ngữ "hạt kết tụ" chỉ sản phẩm kết hợp các hạt được giữ với nhau bằng nhiều lực lý hóa và thuật ngữ "tạo hình" và các biến thể ngữ pháp của nó chỉ tác động tạo thành các hạt kết tụ. Cụ thể hơn, mỗi hạt kết tụ được tạo nên từ nhiều hạt thành phần chính liên kết của chất mang có lỗ, tốt hơn là được liên kết và được nối ở các điểm tiếp xúc của chúng. Do đó, các hạt kết tụ thường có dung lượng lỗ lớn hơn so với các hạt thành phần chính mà từ đó chúng được tạo bởi vì các lỗ rỗng giữa hạt giữa các hạt hỗn hợp thành phần. Các lỗ rỗng lớn hơn này không được tính là một phần của các tính chất đặc trưng của các hạt chất

mang có lỗ chính, ví dụ, kích thước hoặc khoảng lỗ đặc trưng và đặc tính phân bố kích thước lỗ.

Sự kết tụ của chất mang có lỗ, ví dụ, nhôm oxit, hỗn hợp được thực hiện theo các phương pháp đã biết rõ trong lĩnh vực kỹ thuật này, và, cụ thể là, bằng các phương pháp như tạo viên, đùn, tạo hình thành hạt trong trống phủ quay, và thiết bị tương tự. Cũng có thể sử dụng kỹ thuật môđun hóa mà nhờ đó các hạt hỗn hợp có đường kính không lớn hơn khoảng 0,1 mm được kết tụ thành các hạt với đường kính bằng ít nhất khoảng 0,8 mm bằng dung dịch kết tụ. Như đã biết với người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này, sự kết tụ tùy ý có thể được thực hiện với sự có mặt của các chất liên kết vô định hình hoặc tinh thể bổ sung, và các tác nhân tạo lỗ có thể được bổ sung vào hỗn hợp cần được kết tụ. Chất liên kết thông thường bao gồm các dạng khác nhau của nhôm oxit, silic oxit, silic oxit-nhôm oxit, đất sét, ziricon oxit, silic oxit-ziricon oxit, magie oxit và silic oxit-bo oxit. Các tác nhân tạo lỗ thông thường có thể được sử dụng cụ thể, bao gồm bột gỗ, than củi, xenluloza, tinh bột, naphtalen và, nhìn chung là, tất cả các hợp chất hữu cơ có thể được loại bỏ bằng cách nung. Tuy nhiên, việc bổ sung tác nhân tạo lỗ, là điều không cần thiết hoặc không mong muốn.

Chế phẩm xúc tác có thể có các hình dạng khác nhau được lựa chọn để thích hợp với quy trình và/hoặc thiết bị trong đó chúng sẽ được sử dụng. Ví dụ, nếu chế phẩm xúc tác được sử dụng trong thiết bị phản ứng loại huyền phù đặc, tầng sôi, tầng di động, hoặc tầng khuếch đại, thì phương pháp sấy phun hoặc tạo hạt thường được sử dụng. Đối với ứng dụng tầng cố định hoặc tầng sôi, chế phẩm xúc tác thường được đùn, được tạo viên và/hoặc được tạo hạt. Trong trường hợp đùn, tạo viên và/hoặc tạo hạt, ở một giai đoạn bất kỳ trước hoặc trong bước tạo hình, có thể bổ sung các chất phụ gia bất kỳ thường được sử dụng để dễ tạo hình. Các chất phụ gia này có thể bao gồm nhôm stearat, chất hoạt động bề mặt, graphit, tinh bột, metyl xenluloza, bentonit, polyetylen glycol, polyetylen oxit hoặc các hỗn hợp của chúng. Ngoài ra, như được thảo luận ở những phần khác, khi nhôm oxit được sử dụng làm chất mang, axit nitric đôi khi được bổ sung trước bước tạo hình nhằm mục đích, tăng độ bền cơ học của hạt kết tụ chẳng hạn.

Theo sáng chế này, bước tạo hình được thực hiện với sự có mặt của nước. Để đùn và tạo hạt, lượng nước trong hỗn hợp tạo hình, được biểu thị dưới dạng LOI, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 20 đến 80%. Trong công đoạn tạo hình, nếu cần, có thể bổ sung thêm lượng nước nữa hoặc, nếu lượng nước quá cao, nó có thể được làm giảm bằng cách, ví dụ, tách rắn lỏng qua, ví dụ, lọc, gạn, hoặc bay hơi. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này đã biết cách kiểm soát lượng nước một cách thích hợp.

Hình dạng thích hợp bao gồm bột, hình cầu, hình trụ, vòng, và các dạng đa thùy đối xứng hoặc không đối xứng, ví dụ, ba và bốn thùy. Các hạt thu được từ việc đùn, tạo hạt hoặc tạo viên thường có đường kính trong khoảng từ khoảng 0,2 đến khoảng 10 mm, và chiều dài trong khoảng từ khoảng 0,5 đến khoảng 20 mm, nhưng có thể có các chênh lệch so với các khoảng chung này. Chất xúc tác ở dạng sản phẩm đùn nhìn chung được ưu tiên.

Sáng chế cũng tập trung vào các chế phẩm xúc tác theo sáng chế trong đó các thành phần kim loại đã được biến đổi một phần hoặc toàn bộ thành các sulfua của chúng. Trong trường hợp này, ưu tiên nếu chất xúc tác về cơ bản không có disulfua của kim loại nhóm VIII.

Bước nung nhìn chung được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ khoảng 200 đến khoảng 850°C; tốt hơn là từ khoảng 350 đến khoảng 800°C; tốt hơn nữa là từ khoảng 450 đến khoảng 750°C. Thời gian nung nhìn chung thay đổi từ khoảng 0,5 đến khoảng 48 giờ. Nhiệt độ nung đối với nền mang hoặc chất mang (đặc biệt là được tả sau) chứa các kim loại thường thấp hơn nhiệt độ được sử dụng cho chính nền mang hoặc chất mang. Bước nung có thể được thực hiện trong khí trơ như nitơ, hoặc trong khí chứa oxy, như không khí hoặc oxy tinh khiết, và tùy ý với sự có mặt của hơi nước. Tốt hơn là, bước nung được thực hiện trong môi trường chứa oxy.

Chất xúc tác được điều chế bằng các phương pháp được mô tả trong bản mô tả này thường cũng có hàm lượng mất khi nung (loss on ignition: LOI), đo được ở nhiệt độ 1000°F (537,8°C) hoặc 1200°F (648,9°C) nhỏ hơn khoảng 5%

khối lượng; tốt hơn là nhỏ hơn khoảng 3% khối lượng; tốt hơn nữa là nhỏ hơn khoảng 2% khối lượng.

Ngoài ra, tính chất vật lý của chất xúc tác thành phẩm có thể bao gồm các tính chất dưới đây, các tính chất này được mong đợi là gần như tương tự với các tính chất của hạt chất mang nhôm oxit mà từ đó chất xúc tác được tạo ra, mỗi trong số các tính chất này đã được mô tả ở trên, cụ thể là diện tích bề mặt (SA), tổng thể tích xâm nhập (TIV) và kiểu lỗ. Như được lưu ý ở trên, SA và TIV cần được biểu thị trên "cơ sở không có các kim loại" để áp dụng gần như tương tự.

Ngoài ra, các chất xúc tác theo sáng chế đặc biệt hữu dụng trong các quy trình biến đổi hydrocacbon bao gồm bước cho nguyên liệu hydrocacbon tiếp xúc với chất xúc tác dạng hạt trong điều kiện nhiệt độ cao và áp suất cao với hydro, trong đó chất xúc tác được điều chế theo sáng chế. Nhìn chung, như đã được mô tả, các chất xúc tác này chứa ít nhất một kim loại có hoạt tính xúc tác của nhóm 6 của Bảng tuần hoàn, ít nhất một kim loại có hoạt tính xúc tác của nhóm 8, 9 và 10 của Bảng tuần hoàn, và tùy ý phospho, trong đó các kim loại và tùy ý phospho được mang trên chất mang nhôm oxit ưu tiên đã được mô tả ở trên và kiểu lỗ và các tính chất hạt khác là như đã được mô tả.

#### Sử dụng chất xúc tác trong các quy trình xử lý bằng hydro

Các chất xúc tác được điều chế theo sáng chế có thể được sử dụng trong gần như tất cả các quy trình xử lý bằng hydro để xử lý các nguyên liệu trong nhiều điều kiện phản ứng, nhìn chung, chẳng hạn, ở nhiệt độ trong khoảng từ khoảng 200° đến khoảng 500°C, áp suất hydro trong khoảng từ 5 đến 300 bar, và tốc độ không gian theo giờ của chất lỏng (liquid hourly space velocity: LHSV) trong khoảng từ khoảng 0,05 đến 10 giờ<sup>-1</sup>. Thuật ngữ "xử lý bằng hydro" có thể bao gồm các quy trình khác nhau trong đó nguyên liệu hydrocacbon được phản ứng với hydro ở nhiệt độ cao và áp suất cao (điều kiện phản ứng xử lý bằng hydro), bao gồm hydro hóa, khử lưu huỳnh bằng hydro, khử nitơ bằng hydro, khử kim loại bằng hydro, khử thơm bằng hydro, hydrocracking, và hydrocracking trong điều kiện áp suất vừa phải còn được gọi là hydrocracking nhẹ.

Cụ thể hơn, "xử lý bằng hydro" là thuật ngữ được sử dụng trong bản mô tả này để chỉ các quy trình tinh chế dầu bằng cách cho nguyên liệu dầu mỏ (hỗn hợp phức của hydrocacbon có trong dầu mỏ) phản ứng với hydro dưới áp suất với sự có mặt của chất xúc tác để giảm: (a) nồng độ của ít nhất một trong số lưu huỳnh, các kim loại nhiễm tạp, nitơ, và cacbon Conradson, có trong nguyên liệu nêu trên, và (b) ít nhất một trong số các thông số về độ nhớt, điểm chảy, và tỷ trọng của nguyên liệu. Việc xử lý bằng hydro bao gồm các quy trình hydrocracking, đồng phân hóa/khử sáp, hoàn thiện bằng hydro, và xử lý bằng hydro, các quy trình này khác nhau ở lượng hydro được phản ứng và tính chất của nguyên liệu dầu mỏ được xử lý.

Hoàn thiện bằng hydro thường được hiểu là bao gồm quá trình xử lý bằng hydro đối với dầu có chứa hydrocacbon chứa chủ yếu (theo khối lượng của) các hợp chất có chứa hydrocacbon trong khoảng sôi của dầu bôi trơn ("nguyên liệu") trong đó nguyên liệu này được tiếp xúc với chất xúc tác có nền mang rắn ở điều kiện áp suất và nhiệt độ cao nhằm mục đích làm bão hòa các hợp chất thơm và olefin và loại bỏ các hợp chất nitơ, lưu huỳnh, và oxy có trong nguyên liệu, và cải thiện tính chất màu sắc, mùi, nhiệt, oxy hóa, và độ ổn định với UV của nguyên liệu.

Hydrocracking thường được hiểu là bao gồm quá trình xử lý bằng hydro các hợp chất chủ yếu chứa hydrocacbon chứa ít nhất năm (5) nguyên tử cacbon trên một phân tử ("nguyên liệu"), quá trình này được thực hiện: (a) ở áp suất riêng phần dư của hydro; (b) ở nhiệt độ thường dưới 593,3°C (1100°F); (c) với sự tiêu thụ hydro thực hoàn toàn; và (d) với sự có mặt của chất xúc tác có nền mang rắn chứa ít nhất một (1) thành phần hydro hóa.

Xử lý bằng hydro thường được hiểu là bao gồm quy trình xử lý bằng hydro các hợp chất chủ yếu có chứa hydrocacbon chứa ít nhất năm nguyên tử cacbon trên một nguyên tử ("nguyên liệu") để khử lưu huỳnh và/hoặc khử nitơ nguyên liệu nêu trên, trong đó quy trình này được thực hiện: (a) ở áp suất riêng phần dư của hydro; (b) ở nhiệt độ thường dưới 593,3°C (1100°F); (c) với sự tiêu thụ hydro

thực hoàn toàn; và (d) với sự có mặt của chất xúc tác có nền mang rắn chứa ít nhất một thành phần hydro hóa.

Một phương án nữa của sáng chế đề cập đến quy trình xử lý bằng hydro đối với nguyên liệu hydrocacbon trong ít nhất một vùng phản ứng tầng sôi. Cụ thể hơn, nguyên liệu hydrocacbon được tiếp xúc với hydro trong một hoặc một loạt vùng phản ứng tầng sôi với sự có mặt của chất xúc tác xử lý bằng hydro bao gồm chất xúc tác như được mô tả trong bản mô tả này.

Như đã được biết rõ, các nguyên liệu này chứa niken, vanadi, và atphanten, ví dụ, từ khoảng 40 phần triệu lên đến nhiều hơn 1000 phần triệu đối với tổng lượng kết hợp của niken và vanadi và lên đến khoảng 25% khối lượng atphanten. Ngoài ra, để thu được tính kinh tế của các quy trình này, mong muốn tạo ra các sản phẩm nhẹ hơn cũng như sản phẩm phụ dư đã khử kim loại. Quy trình này đặc biệt hữu dụng để xử lý các nguyên liệu có một lượng kim loại đáng kể chứa niken và vanadi với lượng bằng 150 phần triệu hoặc nhiều hơn và có hàm lượng lưu huỳnh trong khoảng từ khoảng 1% khối lượng đến khoảng 10% khối lượng. Các nguyên liệu tiêu biểu có thể được xử lý thỏa đáng bằng quy trình theo sáng chế chứa một lượng đáng kể (ví dụ, khoảng 90%) các thành phần sôi hoàn toàn ở nhiệt độ trên 537,8°C (1000°F.). Ví dụ về các nguyên liệu tiêu biểu là dầu thô, dầu thô đã khử ngọn, cặn hydrocacbon dầu mỏ, cả cặn khí quyển lẫn chân không, dầu thu được từ cát atphan và cặn có nguồn gốc từ dầu cát asphan, và các dòng hydrocacbon có nguồn gốc từ than đá. Các dòng hydrocacbon này chứa tạp chất hữu cơ kim loại gây ra các tác động có hại đến các quy trình tinh chế khác nhau sử dụng chất xúc tác để biến đổi một dòng hydrocacbon cụ thể được xử lý. Tạp chất kim loại được tìm thấy trong các nguyên liệu này bao gồm, nhưng không giới hạn ở, sắt, vanadi, và niken.

Trong khi các tạp chất kim loại, như vanadi, niken, và sắt, thường có mặt trong các dòng hydrocacbon khác nhau, các kim loại khác cũng có mặt trong một dòng hydrocacbon cụ thể. Các kim loại này tồn tại dưới dạng các oxit hoặc sulfua của kim loại cụ thể, hoặc dưới dạng muối hòa tan của kim loại cụ thể, hoặc dưới

dạng các hợp chất hữu cơ kim loại khối lượng phân tử cao, bao gồm naphtenat kim loại và porphirin kim loại, và các dẫn xuất của chúng.

Một hiện tượng đặc trưng khác của quy trình xử lý bằng hydro đối với hydrocacbon nặng là sự kết tủa của các chất có chứa cacbon không hòa tan hoặc sự lắng cặn của phần cất atphanten của nguyên liệu, các hiện tượng này gây ra vấn đề về khả năng vận hành. Chất lắng cặn có thể lắng cặn trên và trong các phần khác nhau của thiết bị bố trí phía sau thiết bị xử lý bằng hydro và ảnh hưởng đến sự hoạt động chính xác của bơm, thiết bị trao đổi nhiệt, tháp cất phân đoạn, v.v.. Việc tạo ra lượng dư của chất lắng cặn là điều không mong muốn ở chỗ sự lắng cặn trong các thiết bị bố trí phía sau khiến cho thường phải làm dừng thiết bị để khử chất lắng cặn. Lượng chất lắng cặn hoặc các chất không hòa tan tạo thành sẽ tăng theo lượng vật liệu sôi ở nhiệt độ trên 537,8°C (1000°F) được biến đổi hoặc tăng theo sự tăng nhiệt độ phản ứng được sử dụng. Các chất không hòa tan này, còn được biết là các chất rắn lọc nóng Shell, gây ra nhiều khó khăn về vận hành cho thiết bị biến đổi bằng hydro và do đó giới hạn nhiệt độ và nguyên liệu mà thiết bị này có thể xử lý. Nói cách khác, lượng chất rắn tạo thành giới hạn sự biến đổi của nguyên liệu đã cho. Các khó khăn về vận hành như được mô tả ở trên có thể bắt đầu tự biểu hiện ở các mức chất rắn thấp như 0,1% khối lượng. Các mức dưới 0,5% khối lượng nhìn chung được mong muốn để ngăn ngừa sự tích tụ chất bẩn của thiết bị xử lý. Mô tả thử nghiệm lọc nóng Shell được tìm thấy trong ấn phẩm A. J. J., Journal of the Inst. of Petroleum (1951) 37, trang 596-604 của Van Kerkvoort, W. J. và Nieuwstad, A. J. J., tài liệu này được đưa vào bản mô tả này bằng cách viện dẫn. Một phương pháp thử nghiệm hữu dụng khác để xác định tổng cặn lắng được mô tả trong ASTM D 4870-92.

Các công đoạn xử lý bằng hydro thường được thực hiện trong một hoặc nhiều thiết bị phản ứng tầng sôi. Như nêu trên, tầng sôi là tầng trong đó các hạt chất xúc tác rắn được giữ trong sự chuyển động ngẫu nhiên bởi dòng chất lỏng và khí hướng lên trên. Một tầng sôi thường có thể tích gộp lớn hơn ít nhất 10 phần trăm và lớn hơn lên đến 70% so với các chất rắn của nó ở trạng thái lắng. Sự sôi mong muốn của các hạt chất xúc tác được duy trì bằng cách sử dụng quá trình cấp

lỏng, kể cả chất lỏng tái chế nếu có, vào vùng phản ứng với tốc độ tuyến tính nằm trong khoảng từ khoảng 0,61 mét trên giây đến khoảng 1,2 mét trên giây (từ khoảng 0,02 đến khoảng 0,4 fút trên giây) và tốt hơn là, từ khoảng 1,5 mét trên giây đến khoảng 0,6 mét trên giây (từ khoảng 0,05 đến khoảng 0,20 fút trên giây).

Điều kiện vận hành cho quá trình xử lý bằng hydro đối với các dòng hydrocacbon nặng, như cặn hydrocacbon dầu mỏ và các chất tương tự, đã được biết rõ trong lĩnh vực kỹ thuật này và bao gồm áp suất trong khoảng từ khoảng 6894 kPa đến khoảng 20684 kPa (từ khoảng 1000 p.s.i.a (68 atmophe) đến khoảng 3000 p.s.i.a (204 atmophe)), nhiệt độ trung bình của tầng xúc tác trong khoảng từ khoảng 700°F (371°C) đến khoảng 850°F (454°C), tốc độ không gian theo giờ của chất lỏng (LHSV) trong khoảng từ khoảng 0,1 thể tích hydrocacbon trên giờ trên thể tích chất xúc tác đến khoảng 5 thể tích hydrocacbon trên giờ trên thể tích chất xúc tác, và tốc độ tái quay vòng hydro hoặc tốc độ bổ sung hydro trong khoảng từ khoảng 2000 fút khối tiêu chuẩn trên thùng (standard cubic feet per barrel: SCFB) ( $356 \text{ m}^3/\text{m}^3$ ) đến khoảng 15.000 SCFB ( $2671 \text{ m}^3/\text{m}^3$ ). Tốt hơn là, điều kiện vận hành bao gồm áp suất tổng trong khoảng từ khoảng 8273 kPa đến khoảng 13789 kPa (từ khoảng 1200 p.s.i.a đến khoảng 2000 p.s.i.a (từ 81 đến 136 atmophe)); nhiệt độ trung bình của tầng xúc tác trong khoảng từ khoảng 730°F (387°C) đến khoảng 820°F (437°C); và LHSV trong khoảng từ khoảng 0,1 đến khoảng 4,0; và tốc độ tái quay vòng hydro hoặc tốc độ bổ sung hydro trong khoảng từ khoảng 5000 SCFB ( $890 \text{ m}^3/\text{m}^3$ ) đến khoảng 10.000 SCFB ( $1781 \text{ m}^3/\text{m}^3$ ). Nói chung, nhiệt độ xử lý và tốc độ không gian được lựa chọn sao cho ít nhất 30% thể tích phân cắt của nguyên liệu sôi ở nhiệt độ trên 1000°F (537,8°C) được biến đổi thành sản phẩm sôi ở nhiệt độ dưới 1000°F (537,8°C), tốt hơn nữa là ít nhất 50% thể tích nguyên liệu được biến đổi thành sản phẩm sôi ở nhiệt độ dưới 1000°F (537,8°C), và còn tốt hơn nữa là sao cho ít nhất 70% thể tích phân cắt nguyên liệu được biến đổi thành sản phẩm sôi ở nhiệt độ dưới 1000°F (537,8°C).

Để xử lý các phân cắt hydrocacbon, điều kiện vận hành có thể thường bao gồm áp suất riêng phần của hydro trong khoảng từ khoảng 1378,9 kPa đến

khoảng 20684 kPa (từ khoảng 200 p.s.i.a (13 atmophe) đến khoảng 3000 p.s.i.a (204 atmophe)); nhiệt độ trung bình của tầng xúc tác trong khoảng từ khoảng 600°F (315°C) đến khoảng 800°F (426°C); LHSV trong khoảng từ khoảng 0,4 thể tích hydrocacbon trên giờ trên thể tích chất xúc tác đến khoảng 6 thể tích của tốc độ tái quay vòng hydrocacbon hoặc tốc độ bổ sung hydro trong khoảng từ khoảng 1000 SCFB (178 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>) đến khoảng 10.000 SCFB (1381 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>). Điều kiện vận hành ưu tiên để xử lý bằng hydro các phần cặn hydrocacbon bao gồm áp suất riêng phần của hydro trong khoảng từ khoảng 1378,9 kPa đến khoảng 8273 kPa (từ khoảng 200 p.s.i.a (13 atmophe) đến khoảng 1200 p.s.i.a (81 atmophe)); nhiệt độ trung bình của tầng xúc tác trong khoảng từ khoảng 600°F (315°C) đến khoảng 750°F (398°C); LHSV trong khoảng từ khoảng 0,5 thể tích hydrocacbon trên giờ trên thể tích chất xúc tác đến khoảng 4 thể tích của hydrocacbon trên giờ trên thể tích chất xúc tác; và tốc độ tái quay vòng hydro hoặc tốc độ bổ sung hydro trong khoảng từ khoảng 1000 SCFB (178 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>) đến khoảng 6000 SCFB (1068 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>).

Tuy nhiên, điều kiện mong muốn nhất để biến đổi một nguyên liệu cụ thể thành một sản phẩm định trước, tốt nhất có thể thu được bằng cách biến đổi nguyên liệu ở một số nhiệt độ, áp suất, tốc độ không gian và tốc độ bổ sung hydro khác nhau, so sánh tác dụng của mỗi biến này và lựa chọn sự thỏa hiệp tốt nhất về sự biến đổi và độ chọn lọc chung. Chế phẩm xúc tác theo sáng chế đặc biệt thích hợp để xử lý bằng hydro đối với nguyên liệu hydrocacbon nặng.

Trừ khi có quy định khác, tất cả các phần và tỷ lệ phần trăm trong các ví dụ, cũng như trong phần còn lại của bản mô tả, là theo khối lượng.

### **Ví dụ thực hiện sáng chế**

Trong mỗi ví dụ dưới đây, bột nhôm oxit kết tủa là giả boehmit.

#### **Ví dụ 1 - Bột nhôm oxit số 1**

Thùng (bình) pha được đổ đầy nước (29,1 m<sup>3</sup> hay 7700 galông) và được gia nhiệt đến nhiệt độ 123°F (50,6°C). Sau đó, nhôm sulfat (97,02 m<sup>3</sup>/giây (15,4

galông trên phút)) dung dịch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  8,2%) và natri aluminat (tính trung bình 61,74  $\text{m}^3$ /giờ (9,8 galông trên phút)) dung dịch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  25%) được bổ sung vào thùng pha. Nhôm sulfat được cấp vào ở tốc độ cố định bằng 97,02  $\text{m}^3$ /giờ (15,4 galông trên phút) (gallon per minute: gpm) nhưng lưu lượng natri aluminat được điều chỉnh để duy trì độ pH của dung dịch bằng 9,1 trong khi pha. Lưu lượng của natri aluminat và nhôm sulfat được tiếp tục như vậy trong 60 phút, duy trì độ pH và nhiệt độ của dung dịch hoặc hỗn hợp pha, nói cách khác, lượng chứa trong thùng pha, lần lượt ở 9,1 và 123°F (50,6°C). Trong thời gian này, bột nhôm oxit được kết tủa trong thùng pha dẫn đến tạo ra huyền phù đặc của nhôm oxit. Sau 60 phút, dòng chảy của mỗi chất phản ứng được làm dừng và huyền phù đặc được bơm đến máy lọc băng chuyền ở đó bột thu được được rửa và được lọc trên băng chuyền vải. Bánh lọc thu được được cấp đến máy sấy phun và được sấy đến 27% tổng chất bay hơi. Bột khô được thu gom và được sử dụng để tổng hợp chất xúc tác. Tính chất của bột được tóm tắt trong bảng 1 dưới đây.

#### Ví dụ 2 - Bột nhôm oxit số 2

Thùng pha được đổ đầy nước (15,96  $\text{m}^3$  hay 4217 galông) và được gia nhiệt đến nhiệt độ 125°F (51,7°C). Sau đó, nhôm sulfat (57,96  $\text{m}^3$ /giờ (9,2 galông trên phút) dung dịch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  8,2%) được pha loãng với nước (139,23  $\text{m}^3$ /giờ (22,1 galông trên phút)) và natri aluminat (tính trung bình 42,84  $\text{m}^3$ /giờ (6,8 galông trên phút) dung dịch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  25%) được pha loãng với nước (222,39  $\text{m}^3$ /giờ (35,3 galông trên phút)) được bổ sung vào thùng pha. Nhôm sulfat được cấp vào với lưu lượng cố định (57,96  $\text{m}^3$ /giờ (9,2 galông trên phút)), nhưng lưu lượng natri aluminat được thay đổi để duy trì độ pH của dung dịch bằng 9,1 trong khi pha. Lưu lượng của natri aluminat và nhôm sulfat được tiếp tục như vậy trong 60 phút duy trì độ pH và nhiệt độ của dung dịch pha lần lượt ở 9,1 và 123°F (50,6°C). Trong thời gian này, bột nhôm oxit được kết tủa trong thùng pha dẫn đến tạo ra huyền phù đặc của nhôm oxit. Sau 60 phút, dòng chảy của mỗi chất phản ứng được làm dừng và huyền phù đặc được bơm đến máy lọc băng chuyền ở đó bột thu được được rửa và được lọc trên băng chuyền vải. Sau đó, bánh lọc thu được được cấp đến máy sấy phun và được sấy đến 25% tổng chất bay hơi. Bột

khô được thu gom và được sử dụng để tổng hợp chất xúc tác. Tính chất của bột được tóm tắt trong bảng 1 dưới đây.

### Ví dụ 3 - Bột nhôm oxit số 3

Bột nhôm oxit trong ví dụ này là giả boehmit được sản xuất thương mại. Nó tương tự như các bột được bộc lộ trong U.S. 4.154.812. Tính chất của bột này được tóm tắt trong bảng 1 dưới đây.

Bảng 1 Tính chất của bột nhôm oxit

| Bột trong Ví dụ số                            | 1    | 2    | 3    |
|-----------------------------------------------|------|------|------|
| Tính chất                                     |      |      |      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % khối lượng | >98  | >99  | >98  |
| Na <sub>2</sub> O, % khối lượng               | 0,06 | 0,04 | 0,03 |
| SO <sub>4</sub> , % khối lượng                | 1,2  | 0,4  | 0,7  |
| Tổng chất bay hơi, % khối lượng               | 26,1 | 24,0 | 29,8 |
|                                               |      |      |      |
| DPI (%)                                       | 66   | 48   | 29   |
| Kích thước hạt trung bình, µm                 | 29,2 | --   | --   |
| Diện tích bề mặt, m <sup>2</sup> /g           | 369  | 351  | 347  |
| Tổng thể tích lỗ, cm <sup>3</sup> /g (cc/g)   | 1,27 | 1,27 | 1,01 |

Diện tích bề mặt và tổng thể tích lỗ được xác định bằng cách sử dụng nitơ và phương pháp BET được mô tả ở trên.

Được ưu tiên nếu giá trị tổng thể tích lỗ cao hơn, như ở bột 1 và 2 nêu trên; sau cùng là, tính chất của nền mang và chất xúc tác có nền mang quyết định mức độ chấp nhận được của sản phẩm. Ngoài ra, như được mô tả ở trên, ưu tiên nếu DPI có giá trị càng cao, thường khoảng 40% và cao hơn.

Điều chế chất xúc tác có nền mang

Nhìn chung, các dung dịch tấm kim loại xúc tác được điều chế như sau:

Các dung dịch chứa niken và molybden được tạo thành bằng cách kết hợp nước, nguồn molybden, nguồn niken và nước amoniac với tỷ lệ thích hợp. Như được mô tả ở trên, có thể sử dụng các nguồn molybden và niken khác nhau, bao gồm, nhưng không giới hạn ở: molybden trioxit, amoni đimolybdat, amoni

heptamolyphđat, niken cacbonat và niken nitrat. Sau đó, các dung dịch này được sử dụng để tẩm nền mang nhôm oxit đã nung để điều chế chất xúc tác thành phẩm. Khối lượng của các thành phần và thứ tự bổ sung được lựa chọn để bảo đảm độ ổn định của dung dịch và nồng độ chính xác của các kim loại trên chất xúc tác thành phẩm để ứng dụng làm chất xúc tác như dự định. Nhiệt độ và thời gian xử lý dung dịch được lựa chọn để bảo đảm độ ổn định của dung dịch. Khối lượng của các thành phần, thứ tự bổ sung, nhiệt độ xử lý và thời gian xử lý cần thiết nhìn chung đã được biết với người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này.

#### Ví dụ 4

Dung dịch kim loại tẩm chất xúc tác:

Nước (1000 g) được bổ sung vào nồi thủy tinh có trang bị vỏ gia nhiệt và cánh khuấy trên đầu. Bắt đầu khuấy và nước được gia nhiệt đến nhiệt độ 120°F. Sau khi nước đạt đến nhiệt độ 120°F (48,9°C), các tinh thể amoni đimolyphđat (235 g) được bổ sung vào nồi. Tiếp theo, nước amoniac 28% (212 g) được bổ sung từ từ vào nồi. Cuối cùng, niken cacbonat (81 g) được bổ sung vào nồi và dung dịch thu được được gia nhiệt đến nhiệt độ 140°F (60°C) và được giữ ở nhiệt độ này trong một giờ. Sau đó, nồi được để nguội trước khi ngừng khuấy.

Điều chế chất xúc tác

#### Ví dụ 5

Bột nhôm oxit số 2 như được mô tả ở trên (371,9 kg hay 820 pao) được đặt vào trong máy trộn Eirich cùng với bột tái chế không chứa kim loại và bột tái chế chứa kim loại (34 kg và 9,1 kg (75 và 20 pao), một cách tương ứng). Hỗn hợp ướt được tạo thành bằng cách bổ sung nước (548,8 kg hay 1210 pao) vào trong máy trộn. Hỗn hợp ướt được trộn trong 18 phút và sau đó được đùn qua máy đùn một mũi khoan Bonnot loại 4 in (10,16 cm) sử dụng khuôn có các lỗ 1 mm danh định. Các hạt nền mang chất xúc tác tạo thành được sấy ở nhiệt độ 250°F (121,1°C) trước khi được nung ở nhiệt độ 1200°F (648,9°C) trong 40 phút.

Chất xúc tác thành phẩm được điều chế bằng cách tẩm nền mang đã nung bằng dung dịch chứa các kim loại tương tự như dung dịch trong ví dụ 4 bằng cách sử dụng kỹ thuật làm ướt khởi đầu. Khối lượng hoặc lượng nước, dung dịch kim loại và nền mang đã nung được lựa chọn sao cho thu được nồng độ kim loại xúc tác thành phẩm mong muốn và đạt được điểm ướt khởi đầu. Các khối lượng cần thiết được xác định một cách dễ dàng bởi người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này. Sau đó, sản phẩm đèn đã tẩm được nung ở nhiệt độ 950°F (510°C) trong 40 phút để tạo thành chất xúc tác thành phẩm.

#### Ví dụ 6

Bột nhôm oxit số 2, như được mô tả ở trên, (1833 gam) được đặt vào trong máy trộn Eirich kiểu R02 loại 10 lít. Hỗn hợp ướt được tạo thành bằng cách bổ sung vào máy trộn dung dịch axit nitric loãng được điều chế từ axit nitric 75% (18 g) và nước (2236 g). Hỗn hợp ướt được trộn ở tốc độ thấp trong 1 phút và ở tốc độ cao trong 3 phút. Sau đó, hỗn hợp ướt được đèn qua máy đèn một mũi khoan Bonnot loại 4 in (10,16 cm) sử dụng khuôn có các lỗ 1 mm danh định. Các hạt nền mang chất xúc tác tạo thành được sấy qua đêm ở nhiệt độ 250°F (121,1°C) trước khi được nung ở nhiệt độ 1600°F (871,1°C) trong 90 phút.

Chất xúc tác thành phẩm được điều chế bằng cách tẩm nền mang đã nung bằng dung dịch chứa các kim loại tương tự như dung dịch trong ví dụ 4 bằng cách sử dụng kỹ thuật làm ướt khởi đầu. Khối lượng nước, dung dịch kim loại và nền đã nung được lựa chọn sao cho thu được nồng độ kim loại xúc tác thành phẩm mong muốn và đạt được điểm ướt khởi đầu. Các khối lượng cần thiết được xác định một cách dễ dàng bởi người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này. Sau đó, sản phẩm đèn đã tẩm được nung ở nhiệt độ 1000°F (537,8°C) trong 30 phút để tạo thành chất xúc tác thành phẩm.

#### Ví dụ 7

Bột nhôm oxit số 2, như được mô tả ở trên, (371,9 kg hay 820 pao) được đặt vào trong máy trộn Eirich cùng với bột tái chế không chứa kim loại và bột tái

chế chứa kim loại (34 kg và 9,1 kg (75 và 20 pao), một cách tương ứng). Hỗn hợp ướt được tạo thành bằng cách bổ sung nước (548,8 kg hay 1210 pao) vào trong máy trộn. Hỗn hợp ướt này được trộn trong 18 phút. Sau đó, hỗn hợp ướt được đùn qua máy đùn một mũi khoan Bonnot sử dụng khuôn có các lỗ 1 mm danh định. Các hạt chất xúc tác tạo thành được sấy ở nhiệt độ 250°F (121,1°C) trước khi được nung ở nhiệt độ 1800°F (982,2°C) trong một giờ trong lò kín.

Chất xúc tác thành phẩm được điều chế bằng cách tẩm nền đã nung bằng dung dịch chứa các kim loại tương tự như dung dịch trong ví dụ 4 bằng cách sử dụng kỹ thuật làm ướt khởi đầu. Khối lượng nước, dung dịch kim loại và chất nền đã nung được lựa chọn sao cho thu được nồng độ kim loại xúc tác thành phẩm mong muốn và đạt được điểm ướt khởi đầu. Các khối lượng cần thiết được xác định một cách dễ dàng bởi người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này. Sau đó, sản phẩm đùn đã tẩm được nung ở nhiệt độ 950°F (510°C) trong 60 phút.

#### Ví dụ 8

Bột nhôm oxit số 1, như được mô tả ở trên, (2750 gam) được đặt vào trong máy trộn Eirich R02 loại 10 lít. Hỗn hợp ướt được tạo thành bằng cách bổ sung dung dịch axit nitric loãng được điều chế từ axit nitric 75% (28 g) và nước (3216 g) vào trong máy trộn. Hỗn hợp ướt này được trộn ở tốc độ thấp trong 1 phút và ở tốc độ cao trong 3 phút. Sau đó, hỗn hợp ướt được đùn qua máy đùn một mũi khoan Bonnot loại 4 in sử dụng khuôn có các lỗ 1 mm danh định. Các hạt chất xúc tác tạo thành được sấy qua đêm ở nhiệt độ 250°F (121,1°C) trước khi được nung ở nhiệt độ 1450°F (787,8°C) trong 40 phút.

Chất xúc tác thành phẩm được điều chế bằng cách tẩm nền đã nung bằng dung dịch chứa các kim loại tương tự như dung dịch trong ví dụ 4 bằng cách sử dụng kỹ thuật làm ướt khởi đầu. Khối lượng nước, dung dịch kim loại và chất nền đã nung được lựa chọn sao cho thu được nồng độ kim loại xúc tác thành phẩm mong muốn và đạt được điểm ướt khởi đầu. Các khối lượng cần thiết được xác định một cách dễ dàng bởi người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này. Sau đó, sản phẩm đùn đã tẩm được nung ở nhiệt độ 950°F (510°C) trong 40 phút.

## Ví dụ 9

Bột nhôm oxit số 1, như được mô tả ở trên, (2750 gam) được đặt vào trong máy trộn Eirich R02 loại 10 lít. Hỗn hợp ướt được tạo thành bằng cách bổ sung vào máy trộn dung dịch axit nitric loãng được điều chế từ axit nitric 75% (28 g) và nước (3216 g). Hỗn hợp ướt được trộn ở tốc độ thấp trong 1 phút và ở tốc độ cao trong 3 phút. Sau đó, hỗn hợp ướt được đùn qua máy đùn một mũi khoan Bonnot loại 4 in (10,16 cm) sử dụng khuôn có các lỗ 1 mm danh định. Các hạt chất xúc tác tạo thành được sấy qua đêm ở nhiệt độ 250°F (121,1°C) trước khi được nung ở nhiệt độ 1450°F (787,8°C) trong 40 phút.

Chất xúc tác thành phẩm được điều chế bằng cách tẩm nền đã nung bằng dung dịch chứa các kim loại tương tự như dung dịch trong ví dụ 4 bằng cách sử dụng kỹ thuật làm ướt khởi đầu. Khối lượng nước, dung dịch kim loại và chất nền đã nung được lựa chọn sao cho thu được nồng độ kim loại xúc tác thành phẩm mong muốn và đạt được điểm ướt khởi đầu. Các khối lượng cần thiết được xác định một cách dễ dàng bởi người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này. Sau đó, sản phẩm đùn đã tẩm được nung ở nhiệt độ 950°F (510°C) trong 40 phút. Fig.1 minh họa sự phân bố kích thước lỗ của chất xúc tác.

## Ví dụ 10

Bột nhôm oxit số 1 (3870 gam), có sẵn trên thị trường, bột tái chế gama nhôm oxit không có kim loại (410 g), axit nitric 75% (240 g) và nước (5480 g) được trộn trong máy trộn lực cắt thấp để tạo thành hỗn hợp ướt. Sau đó, hỗn hợp ướt được đùn qua máy đùn một mũi khoan sử dụng khuôn có các lỗ 1 mm danh định. Các hạt chất xúc tác tạo thành được sấy ở nhiệt độ 290°F (143,3°C) trước khi được nung ở nhiệt độ 1400°F (760°C).

Chất xúc tác thành phẩm được điều chế bằng cách tẩm nền đã nung bằng dung dịch chứa các kim loại tương tự như dung dịch trong ví dụ 4 bằng cách sử dụng kỹ thuật làm ướt khởi đầu. Khối lượng nước, dung dịch kim loại và chất nền đã nung được lựa chọn sao cho thu được nồng độ kim loại xúc tác thành phẩm

mong muốn và đạt được điểm ướt khởi đầu. Các khối lượng cần thiết được xác định một cách dễ dàng bởi người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này. Sau đó, sản phẩm đùn đã tẩm được nung ở nhiệt độ 800°F (426,7°C).

#### Ví dụ 11 - So sánh

Bột nhôm oxit số 3, như được mô tả ở trên, (1145 gam) được đặt vào trong máy trộn Eirich. Hỗn hợp ướt được tạo thành bằng cách bổ sung 7 g axit nitric và 1170 g nước đã khử ion vào bột nhôm oxit. Hỗn hợp ướt này được trộn ở tốc độ thấp trong 1 phút và ở tốc độ cao trong 3 phút. Sau đó, 283 g bột nhôm oxit giả boehmit thứ hai (gần như tương tự bột số 3) được bổ sung vào máy trộn Eirich trước khi trộn ở tốc độ cao trong 3 phút. Sau đó, hỗn hợp ướt được đùn qua máy đùn một mũi khoan Bonnot sử dụng khuôn có các lỗ 1 mm danh định. Các hạt chất xúc tác tạo thành được sấy qua đêm ở nhiệt độ 250°F (121,1°C) trước khi được nung ở nhiệt độ 1200°F (648,9°C) trong một giờ.

Chất xúc tác thành phẩm được điều chế bằng cách tẩm nền đã nung bằng dung dịch chứa các kim loại tương tự như dung dịch trong ví dụ 4 bằng cách sử dụng kỹ thuật làm ướt khởi đầu. Khối lượng nước, dung dịch kim loại và chất nền đã nung được lựa chọn sao cho thu được nồng độ kim loại xúc tác thành phẩm mong muốn và đạt được điểm ướt khởi đầu. Các khối lượng cần thiết được xác định một cách dễ dàng bởi người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này. Sau đó, sản phẩm đùn đã tẩm được nung ở nhiệt độ 950°F (510°C) trong 60 phút.

#### Ví dụ 12 (So sánh)

Bột nhôm oxit giả boehmit số 2, như được mô tả ở trên, (371,9 kg hay 820 pao) được đặt vào trong máy trộn Eirich cùng với bột tái chế không chứa kim loại và bột tái chế chứa kim loại (34 kg và 9,1 kg (75 và 20 pao), một cách tương ứng). Hỗn hợp ướt được tạo thành bằng cách bổ sung nước (548,8 kg hay 1210 pao) vào trong máy trộn. Hỗn hợp ướt này được trộn trong 18 phút. Sau đó, hỗn hợp ướt được đùn qua máy đùn một mũi khoan Bonnot sử dụng khuôn có các lỗ 1 mm danh định. Các hạt nền mang chất xúc tác tạo thành được sấy ở nhiệt độ

250°F (121,1°C) trước khi được nung ở nhiệt độ 1600°F (871,1°C) trong 1 giờ trong lò kín.

Chất xúc tác thành phẩm được điều chế bằng cách tẩm nền đã nung bằng dung dịch chứa các kim loại bằng cách sử dụng kỹ thuật làm ướt khởi đầu. Khối lượng nước, dung dịch kim loại và chất nền đã nung được lựa chọn sao cho thu được nồng độ kim loại xúc tác thành phẩm mong muốn và đạt được điểm ướt khởi đầu. Các khối lượng cần thiết được xác định một cách dễ dàng bởi người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này. Sau đó, sản phẩm đèn đã tẩm được nung ở nhiệt độ 950°F (510°C) trong 60 phút.

#### Ví dụ 13 (So sánh)

Bột nhôm oxit giả boehmit số 3, như được mô tả ở trên, (1428 gam) được trộn với metyl xenluloza (93 g) và được đặt vào trong máy trộn Eirich. Hỗn hợp ướt được tạo thành bằng cách bổ sung 7 g axit nitric và 1168 g nước đã khử ion vào bột nhôm oxit. Hỗn hợp ướt này được trộn ở tốc độ thấp trong 1 phút và ở tốc độ cao trong 3 phút. Sau đó, hỗn hợp ướt được đèn qua máy đèn một mũi khoan Bonnot sử dụng khuôn có các lỗ 1 mm danh định. Các hạt chất xúc tác tạo thành được sấy qua đêm ở nhiệt độ 250°F (121,1°C) trước khi được nung ở nhiệt độ 1200°F (648,9°C) trong một giờ.

Chất xúc tác thành phẩm được điều chế bằng cách tẩm nền đã nung bằng dung dịch chứa các kim loại bằng cách sử dụng kỹ thuật làm ướt khởi đầu. Khối lượng nước, dung dịch kim loại và chất nền đã nung được lựa chọn sao cho thu được nồng độ kim loại xúc tác thành phẩm mong muốn và đạt được điểm ướt khởi đầu. Các khối lượng cần thiết được xác định một cách dễ dàng bởi người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này. Sau đó, sản phẩm đèn đã tẩm được nung ở nhiệt độ 950°F (510°C) trong 60 phút.

Bảng 2 – Chế phẩm kim loại xúc tác

| Ví dụ       | MoO <sub>3</sub> (% khối lượng) | NiO (% khối lượng) |
|-------------|---------------------------------|--------------------|
| Tham chiếu* | 14,7                            | 5,0                |
| 5           | 9,1                             | 1,9                |
| 6           | 8,3                             | 1,8                |
| 7           | 8,3                             | 1,7                |
| 8           | 8,3                             | 1,8                |
| 9           | 10,2                            | 1,6                |
| 10          | 11,3                            | 1,8                |
| 11 (C)      | 8,3                             | 1,7                |
| 12 (C)      | 8,3                             | 1,7                |
| 13 (C)      | 8,8                             | 1,5                |

\* Chất xúc tác tham chiếu: Chất xúc tác đã biết trên thị trường được điều chế theo phần mô tả của U.S. 7.642.212; (C) chỉ ví dụ so sánh như được mô tả ở trên.

Bảng 3 – Tính chất của chất xúc tác có nền mang

| Ví dụ      | SA (m <sup>2</sup> /g) | TIV* (cm <sup>3</sup> /g (cc/g)) | d <sub>50</sub> (Å) | Kiểu lỗ (Å) | %PV <200 Å | %PV ≥1000 Å | %PV từ 200 đến <1000 Å |
|------------|------------------------|----------------------------------|---------------------|-------------|------------|-------------|------------------------|
| Tham chiếu | 297                    | 0,75                             | 59                  | 55          | 65         | 21          | 14                     |
| 5          | 225                    | 0,76                             | 117                 | 122         | 93         | 3           | 4                      |
| 6          | 198                    | 0,75                             | 126                 | 130         | 83         | 3           | 14                     |
| 7          | 180                    | 0,75                             | 143                 | 147         | 89         | 3           | 8                      |
| 8          | 216                    | 0,84                             | 122                 | 124         | 87         | 5           | 8                      |
| 9          | 207                    | 0,79                             | 123                 | 130         | 88         | 4           | 8                      |
| 10         | 218                    | 0,78                             | 112                 | 113         | 86         | 5           | 9                      |
| 11 (C)     | 222                    | 0,87                             | 116                 | 113         | 75         | 12          | 13                     |
| 12 (C)     | 179                    | 0,80                             | 143                 | 151         | 76         | 9           | 15                     |
| 13 (C)     | 261                    | 0,87                             | 100                 | 84          | 82         | 3           | 15                     |

\* Tổng thể tích lỗ khi đo được bằng phương pháp xâm nhập thủy ngân; (C) chỉ ví dụ so sánh như được mô tả ở trên.

Các chất xúc tác hoạt động được điều chế như được mô tả ở trên được đánh giá về tính năng. Tính năng xúc tác được đánh giá trong thiết bị thử nghiệm tăng cố định sử dụng điều kiện vận hành dưới đây, các điều kiện này được mô tả chi tiết hơn trong U.S. 7.390.766 (tài liệu này được đưa vào bản mô tả này bằng cách viện dẫn):

1. 100 cm<sup>3</sup> (cc) chất xúc tác được nạp vào bình phản ứng của thiết bị thử nghiệm.

2. Chất xúc tác được gia nhiệt đến nhiệt độ 350°F (176,7°C) trong nitơ và sau đó là hydro để làm khô chất xúc tác, tiếp theo là sulfua hóa sơ bộ chất xúc tác.

3. Thiết bị thử nghiệm được vận hành ở 0,6 LHSV và nhiệt độ 780°F (415,6°C) trong từ 3 đến 4 ngày để làm ổn định hệ chất xúc tác. Sau đó, điều kiện vận hành được thay đổi thành 0,2 LHSV và nhiệt độ 790°F (421,1°C) để thu gom số liệu tính năng xúc tác. Thiết bị thử nghiệm vẫn được tiếp tục ở điều kiện này trong từ 14 đến 21 ngày để nghiên cứu trạng thái mất tác dụng dài hạn của chất xúc tác.

4. Sản phẩm lỏng được thu gom hằng ngày và được phân tích về API, lưu huỳnh, MCR, nitơ, kim loại, 1000F+ (537,8°C+) và chất lắng cặn.

Tính năng được đánh giá thông qua việc xem xét các tính chất nêu trong bảng 4 và 5 dưới đây: MCR, vi cặn cacbon, mà được mô tả trong phương pháp ASTM D4530; chất lắng cặn, phương pháp thử nghiệm ASTM D4870 (cũng được đề cập trong U.S. 5.928.499, cột 13, dòng 31-42, tài liệu này được đưa vào bản mô tả này bằng cách viện dẫn).

Sự chuyển đổi tính theo phần trăm của tất cả các thông số được tính toán bằng cách sử dụng phương trình dưới đây:

$$[(\text{lượng X trong nguyên liệu} - \text{lượng X trong sản phẩm}) / \text{lượng X trong nguyên liệu}] * 100$$

Ví dụ, trong trường hợp sự biến đổi 1000F+ (537,8°C+) tính theo phần trăm, có thể lấy thể tích của vật liệu sôi ở 1000F+ (537,8°C+) trong nguyên liệu trừ đi thể tích của vật liệu sôi ở 1000F+ (537,8°C+) trong sản phẩm (trong cùng một khoảng thời gian); chia lượng này cho thể tích của vật liệu sôi ở 1000F+ (537,8°C+) trong nguyên liệu, sau đó nhân với 100.

Sử dụng quy trình tính toán tương tự cho lưu huỳnh và MCR.

Đối với chất lắng cặn, chất lắng cặn là vật liệu không hòa tan (thu được bằng cách lọc) được tìm thấy trong nguyên liệu hoặc sản phẩm. Chất lắng cặn này trái ngược với cặn cacbon, một vật liệu còn lại sau khi nhiệt phân nguyên liệu hoặc sản phẩm. Mức độ lắng cặn của nguyên liệu cặn rất thấp. Có cả các phân tử chất lắng cặn lẫn các phân tử tiền chất chất lắng cặn trong nguyên liệu, nhưng các phân tử chất lắng cặn hòa tan trong nguyên liệu và vì vậy không thu được bằng cách lọc. Khi biến đổi các vật liệu  $537,8^{\circ}\text{C} + (1000^{\circ}\text{F} +)$ , các phân tử tiền chất chất lắng cặn trở thành các phân tử chất lắng cặn và được tin là tính chất hòa tan của sản phẩm đã biến đổi bị giảm so với nguyên liệu. Vì vậy, việc vận hành khắc nghiệt hơn dẫn đến quan sát thấy nhiều chất lắng cặn hơn. Việc vận hành khắc nghiệt hơn nhìn chung chỉ, ví dụ, mức độ biến đổi tăng, sự vận hành ở nhiệt độ cao hơn mà có thể dẫn đến tăng tỷ lệ crackinh nhiệt so với crackinh xúc tác, tăng mức độ khử kim loại (như niken và vanadi), v.v.. Trong phần mô tả này, việc vận hành khắc nghiệt hơn chỉ liên quan đến mức độ biến đổi tăng. Chất lắng cặn ít hơn được quan sát thấy đối với các chất xúc tác hoạt động tốt hơn và, không bị ràng buộc bởi lý thuyết, điều này được cho là do tạo ra ít phân tử chất lắng cặn hơn hoặc nguyên liệu được biến đổi theo cách sao cho sản phẩm có tính chất hòa tan tốt hơn, hoặc cả hai.

## Nguyên liệu sử dụng cho thử nghiệm

| Loại nguyên liệu                        | Phần cặn chân không Ural |
|-----------------------------------------|--------------------------|
| Tính chất                               | Giá trị                  |
| Trọng lực API                           | 7,4                      |
| 537,8°C+ (1000°F+), % khối lượng        | 88,7                     |
| Lưu huỳnh, % khối lượng                 | 3,04                     |
| Tổng nitơ, phần triệu khối lượng        | 5889                     |
| MCR, % khối lượng                       | 17,5                     |
| Chất không hòa tan pentan, % khối lượng | 12,38                    |
| Chất không hòa tan heptan, % khối lượng | 5,12                     |
| Kim loại, phần triệu khối lượng         |                          |
| Ni                                      | 65,9                     |
| V                                       | 206                      |
| Na                                      | <1                       |
| D1160, % khối lượng (°F)*               |                          |
| IBP                                     | 799                      |
| 5%                                      | 947                      |
| 10%                                     | 991                      |
| 20%                                     | 1046                     |
| 30%                                     | 1089                     |
| 40%                                     | 1130                     |
| 50%                                     | 1176                     |

\* Phương pháp thử nghiệm tiêu chuẩn ASTM D1160-06 dùng cho quá trình cất các sản phẩm dầu mỏ ở áp suất giảm; IBP=Điểm sôi ban đầu. Như được mô tả bởi ASTM, phương pháp thử nghiệm này được sử dụng để xác định đặc tính cất của các sản phẩm dầu mỏ và các phần cất mà có thể phân hủy nếu được cất ở áp suất khí quyển. Khoảng sôi này thu được ở điều kiện được thiết kế để thu được khoảng một phần cất phân đoạn trên đĩa theo lý thuyết.

Tính năng của các chất xúc tác ở mức độ biến đổi tương đương được trình bày trong bảng 4 dưới đây. Trong mỗi trường hợp, có thể thấy rằng chất xúc tác theo các ví dụ của sáng chế hoạt động tốt hơn so với chất xúc tác so sánh, nói cách khác, có mức độ biến đổi 537,8°C+ (1000°F+) được cải thiện với sự tạo thành chất lắng cặn tương đương, sự biến đổi lưu huỳnh được cải thiện, và sự biến đổi vi cặn cacbon được cải thiện, đặc biệt là với thời gian hoạt động kéo dài.

Bảng 4- Tính năng xúc tác

| Ví dụ      | Bột nhôm oxit | Sự biến đổi phần cặn | HDS  | HDMCR | Chất lắng cặn |
|------------|---------------|----------------------|------|-------|---------------|
| Tham chiếu | -             | 72,3                 | 80,8 | 53,8  | 2696          |
| 5          | 2             | 75,5                 | 88,2 | 64,0  | 2421          |
| 6          | 2             | 75,5                 | 86,3 | 61,5  | 2178          |
| 7          | 2             | 76,2                 | 87,2 | 64,4  | 2726          |
| 8          | 1             | 76,5                 | 87,5 | 61,7  | 3327          |
| 9          | 1             | 76,1                 | 87,4 | 62,3  | 2924          |
| 10         | 1             | 76,0                 | 88,5 | 63,1  | 3216          |
| 11 (C)     | 3             | 71,9                 | 79,0 | 53,4  | 1902          |
| 12 (C)     | 2             | 72,6                 | 83,1 | 57,9  | 2913          |
| 13 (C)     | 3             | 73,2                 | 85,9 | 61,1  | 3442          |

(C) chỉ ví dụ so sánh như được mô tả ở trên

#### Phương án thay thế

Các đoạn được liệt kê dưới đây minh họa các phương án khác nhau và thay thế theo sáng chế:

1. Chất xúc tác có nền mang chứa ít nhất một kim loại của nhóm 6, theo cách khác được gọi là nhóm VIB, của Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học, ít nhất một kim loại của nhóm 8, 9 hoặc 10, theo cách khác được gọi là nhóm VIII, của Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học, và tùy ý chứa phospho, trong đó các kim loại nêu trên, và phospho khi có mặt, được mang trên chất mang hoặc nền mang có lỗ, chất mang hoặc nền mang này có tổng thể tích lỗ (TPV) nằm trong khoảng từ khoảng 0,6 cm<sup>3</sup>/g (cc/g) đến khoảng 1,1 cm<sup>3</sup>/g (cc/g) và bao gồm:

(a) bằng hoặc lớn hơn khoảng 78% đến khoảng 95% TPV là các lỗ có đường kính nhỏ hơn 200 Ångstrom (Å);

(b) lớn hơn khoảng 2% đến nhỏ hơn khoảng 19% TPV là các lỗ có đường kính nằm trong khoảng từ 200 (Å) đến nhỏ hơn 1000 Å;

(c) bằng hoặc lớn hơn 3 % đến nhỏ hơn 12 % TPV là các lỗ có đường kính bằng hoặc lớn hơn 1000 Å; và

(d) kiểu lỗ bằng hoặc lớn hơn khoảng 90 Å và nhỏ hơn khoảng 160 Å.

2. Chất xúc tác theo đoạn 1, còn khác biệt ở chỗ, nền mang nêu trên có d50 lớn hơn khoảng 100 Å và nhỏ hơn khoảng 150 Å.

3. Chất xúc tác theo đoạn 1, còn khác biệt ở chỗ, lớn hơn khoảng 5 % đến nhỏ hơn khoảng 19 % TPV là các lỗ có đường kính nằm trong khoảng từ 200 Å đến nhỏ hơn 1000 Å.

4. Chất xúc tác theo đoạn 1, còn khác biệt ở chỗ, bằng hoặc lớn hơn khoảng 3 % đến nhỏ hơn khoảng 10 % TPV là các lỗ có đường kính bằng hoặc lớn hơn 1000 Å.

5. Chất xúc tác theo đoạn 4, còn khác biệt ở chỗ, bằng hoặc lớn hơn khoảng 5% đến nhỏ hơn khoảng 10% TPV là các lỗ có đường kính bằng hoặc lớn hơn 1000 Å.

6. Chất xúc tác theo đoạn 1, trong đó chất mang có lỗ nêu trên có phân bố kích thước lỗ gần như đơn đỉnh đo được bằng cách sử dụng phép đo độ xốp bằng thủy ngân.

7. Chất xúc tác theo đoạn 6, trong đó phân bố kích thước lỗ nêu trên bao gồm đỉnh bổ sung ở đường kính lớn hơn khoảng 200Å với điều kiện là tổng thể tích của các lỗ được bao gồm trong đỉnh bổ sung này lớn hơn khoảng 0 đến khoảng 10% tổng thể tích lỗ có trong nhôm oxit xốp nêu trên.

8. Chất xúc tác theo đoạn 1, còn khác biệt ở chỗ, kim loại thuộc nhóm 6 nêu trên là molybden và kim loại thuộc nhóm 8, 9 và 10 nêu trên được chọn từ nhóm bao gồm coban, niken và các hỗn hợp của chúng.

9. Chất xúc tác theo đoạn 8, trong đó chất xúc tác này còn chứa phospho.

10. Chất xúc tác hữu dụng trong ít nhất một quy trình được chọn từ nhóm bao gồm:

- (I) xử lý bằng hydro đối với nguyên liệu dầu mỏ;
- (II) khử lưu huỳnh bằng hydro đối với hydrocacbon;
- (III) khử nitơ bằng hydro đối với hydrocacbon;
- (IV) khử kim loại bằng hydro đối với hydrocacbon; và

(V) xử lý bằng hydro đối với nguyên liệu nạp hydrocacbon chứa các thành phần sôi ở nhiệt độ trên 537,8°C (1000°F), và ít nhất một thành phần được chọn từ nhóm bao gồm hợp chất chứa lưu huỳnh, hợp chất chứa nitơ, hợp chất chứa kim loại, atphanten, cặn cacbon, tiền chất chất lắng cặn, và các hỗn hợp của chúng,

chất xúc tác nêu trên chứa ít nhất một kim loại của nhóm 6, theo cách khác được gọi là nhóm VIB, của Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học, ít nhất một kim loại của nhóm 8, 9 hoặc 10, theo cách khác được gọi là nhóm VIII, của Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học, và tùy ý chứa phospho, trong đó các kim loại nêu trên, và phospho khi có mặt, được mang trên chất mang hoặc nền mang có lỗ, trong đó: nền mang nêu trên có tổng thể tích lỗ (TPV) nằm trong khoảng từ khoảng 0,6 cm<sup>3</sup>/g (cc/g) đến khoảng 1,1 cm<sup>3</sup>/g (cc/g) và phân bố kích thước lỗ và dung lượng lỗ tương ứng với các giá trị khi đo được bằng phương pháp đo độ xốp bằng thủy ngân:

(1) bằng hoặc lớn hơn khoảng 78% đến khoảng 95% TPV là các lỗ có đường kính nhỏ hơn 200 Ångstrom (Å);

(2) lớn hơn khoảng 2% đến nhỏ hơn khoảng 19% TPV là các lỗ có đường kính nằm trong khoảng từ 200 Ångstrom (Å) đến nhỏ hơn 1000 Å; và

(3) bằng hoặc lớn hơn 3% đến nhỏ hơn 12% TPV là các lỗ có đường kính bằng hoặc lớn hơn 1000 Å; và

(4) kiểu lỗ bằng hoặc lớn hơn khoảng 90 Å và nhỏ hơn khoảng 160 Å.

11. Chất xúc tác theo đoạn 10, trong đó chất xúc tác này được tẩy sơ bộ, tạo hình, sấy và nung.

12. Chất xúc tác theo đoạn 10, trong đó chất xúc tác này còn có d50 lớn hơn khoảng 100 Å và nhỏ hơn khoảng 150 Å.

13. Quy trình xử lý nguyên liệu hydrocacbon để tạo ra các sản phẩm đã xử lý, quy trình này được chọn từ nhóm bao gồm:

(I) khử kim loại bằng hydro, khử nitơ bằng hydro, khử lưu huỳnh bằng hydro, và hydrocracking, quy trình này bao gồm bước cho nguyên liệu nêu trên trong ít nhất một thiết bị phản ứng tiếp xúc với hydro trong điều kiện hydrocracking với chất xúc tác và bước thu hồi sản phẩm nêu trên;

(II) xử lý bằng hydro đối với nguyên liệu hydrocacbon nêu trên chứa các thành phần sôi ở nhiệt độ trên 1000°F (537,8°C), và ít nhất một thành phần được chọn từ nhóm bao gồm hợp chất chứa lưu huỳnh, hợp chất chứa nitơ, hợp chất chứa kim loại, asphalten, cặn cacbon, tiền chất chất lắng cặn, và các hỗn hợp của chúng, bao gồm bước cho nguyên liệu nêu trên tiếp xúc với hydro và chất xúc tác trong điều kiện xử lý bằng hydro đẳng nhiệt hoặc gần như đẳng nhiệt và bước thu hồi sản phẩm đã xử lý nêu trên;

(III) biến đổi bằng hydro đối với nguyên liệu hydrocacbon nêu trên có các thành phần có điểm sôi lớn hơn 1000°F (537,8°C) để tạo thành sản phẩm có tỷ lệ tăng của các thành phần có điểm sôi nhỏ hơn khoảng 1000°F (537,8°C) bao gồm bước cho nguyên liệu nêu trên tiếp xúc với hydro và chất xúc tác trong điều kiện xử lý bằng hydro đẳng nhiệt hoặc gần như đẳng nhiệt và bước thu hồi sản phẩm nêu trên; và

(D) biến đổi bằng hydro đối với nguyên liệu nêu trên, bao gồm bước cho nguyên liệu bao gồm dầu hydrocacbon nêu trên tiếp xúc với hydro và chất xúc tác

trong điều kiện nhiệt độ cao trên khoảng 600°F (315,6°C) và áp suất trên khoảng 500 p.s.i.g (3447,4 kPa) và bước thu hồi sản phẩm nêu trên;

chất xúc tác nêu trên chứa ít nhất một kim loại của nhóm 6, theo cách khác được gọi là nhóm VIB, của Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học, ít nhất một kim loại của nhóm 8, 9 hoặc 10, theo cách khác được gọi là nhóm VIII, của Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học, và tùy ý chứa photpho, trong đó các kim loại nêu trên, và photpho khi có mặt, được mang trên chất mang hoặc nền mang có lỗ, trong đó: nền mang này có tổng thể tích lỗ (TPV) nằm trong khoảng từ khoảng 0,6 cm<sup>3</sup>/g (cc/g) đến khoảng 1,1 cm<sup>3</sup>/g (cc/g) và phân bố kích thước lỗ và dung lượng lỗ tương ứng với các giá trị khi đo được bằng phương pháp đo độ xốp bằng thủy ngân:

(1) bằng hoặc lớn hơn khoảng 78 % đến khoảng 95 % TPV là các lỗ có đường kính nhỏ hơn 200 Ångstrom (Å);

(2) lớn hơn khoảng 2 % đến nhỏ hơn khoảng 19 % TPV là các lỗ có đường kính nằm trong khoảng từ 200 Ångstrom (Å) đến nhỏ hơn 1000 Å;

(3) bằng hoặc lớn hơn 3 % đến nhỏ hơn 12 % TPV là các lỗ có đường kính bằng hoặc lớn hơn 1000 Å; và

(4) kiểu lỗ bằng hoặc lớn hơn khoảng 90 Å và nhỏ hơn khoảng 160 Å.

14. Quy trình theo đoạn 13, trong đó bước tiếp xúc nêu trên được thực hiện trong ít nhất một thiết bị phản ứng tầng sôi hoặc trong ít nhất một thiết bị phản ứng tầng cố định.

15. Phương pháp điều chế chất xúc tác hữu dụng trong ít nhất một quy trình được chọn từ nhóm bao gồm:

(I) xử lý bằng hydro đối với nguyên liệu dầu mỏ;

(II) khử lưu huỳnh bằng hydro đối với hydrocacbon;

(III) khử nitơ bằng hydro đối với hydrocacbon;

(IV) khử kim loại bằng hydro đối với hydrocacbon; và

(V) xử lý bằng hydro đối với nguyên liệu nạp hydrocacbon chứa các thành phần sôi ở nhiệt độ trên 1000°F (537,8°C), và ít nhất một thành phần được chọn từ nhóm bao gồm hợp chất chứa lưu huỳnh, hợp chất chứa nitơ, hợp chất chứa kim loại, atphanten, cặn cacbon, tiền chất chất lỏng cặn, và các hỗn hợp của chúng,

phương pháp nêu trên bao gồm bước tắm chất mang nhôm oxit xốp bằng dung dịch nước chứa ít nhất một chất xúc tác hoặc tiền chất xúc tác được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất thuộc nhóm 6, theo cách khác được gọi là nhóm VIB, của Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học, và các hợp chất thuộc nhóm 8, 9 hoặc 10, theo cách khác được gọi là nhóm VIII, của Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học, và tùy ý chứa phospho, các hợp chất nêu trên có thể phân hủy nhiệt được thành các oxit kim loại và sau đó là bước sấy và bước nung chất mang đã tắm thu được, chất mang nêu trên được điều chế bởi các bước:

(A) trộn bột nhôm oxit giả boehmit với nước và tùy ý axit nitric để tạo thành hỗn hợp ẩm;

(B) tạo hình hỗn hợp ẩm để tạo thành các hạt chất mang thích hợp để sử dụng trong thiết bị phản ứng xử lý bằng hydro; và

(C) sấy và nung các hạt chất mang để tạo thành các viên đã nung;

chất mang nêu trên bao gồm nhôm oxit xốp có tổng thể tích lỗ (TPV) nằm trong khoảng từ khoảng 0,6 cm<sup>3</sup>/g (cc/g) đến khoảng 1,1 cm<sup>3</sup>/g (cc/g) và phân bố kích thước lỗ và dung lượng lỗ dưới đây tương ứng với các giá trị khi đo được bằng phương pháp đo độ xốp bằng thủy ngân:

(i) bằng hoặc lớn hơn khoảng 78% đến khoảng 95% TPV là các lỗ có đường kính nhỏ hơn 200 Ångstrom (Å);

(ii) lớn hơn khoảng 2% đến nhỏ hơn khoảng 19% TPV là các lỗ có đường kính nằm trong khoảng từ 200 Å đến nhỏ hơn 1000 Å;

(iii) bằng hoặc lớn hơn 3 % đến nhỏ hơn 12 % thể tích lỗ nêu trên ở các lỗ có đường kính bằng hoặc lớn hơn 1000 Å; và

(iv) kiểu lỗ bằng hoặc lớn hơn khoảng 90 Å và nhỏ hơn khoảng 160 Å.

16. Chất xúc tác theo đoạn 10, trong đó chất xúc tác này còn có cấu trúc xốp lớn.

17. Chất xúc tác theo đoạn 13, trong đó chất xúc tác này còn có d50 lớn hơn khoảng 100 Å và nhỏ hơn khoảng 150 Å.

18. Phương pháp theo đoạn 15, trong đó chất mang nhôm oxit nêu trên còn khác biệt ở chỗ, bằng hoặc lớn hơn khoảng 3 % đến nhỏ hơn khoảng 10 % TPV là các lỗ có đường kính bằng hoặc lớn hơn 1000 Å.

19. Nền mang chất xúc tác có lỗ có tổng thể tích lỗ (TPV) nằm trong khoảng từ khoảng 0,6 cm<sup>3</sup>/g (cc/g) đến khoảng 1,1 cm<sup>3</sup>/g (cc/g) và bao gồm:

(a) bằng hoặc lớn hơn khoảng 78 % đến khoảng 95 % TPV là các lỗ có đường kính nhỏ hơn 200 Ångstrom (Å);

(b) lớn hơn khoảng 2 % đến nhỏ hơn khoảng 19 % TPV là các lỗ có đường kính nằm trong khoảng từ 200 (Å) đến nhỏ hơn 1000 Å;

(c) bằng hoặc lớn hơn 3 % đến nhỏ hơn 12 % TPV là các lỗ có đường kính bằng hoặc lớn hơn 1000 Å; và

(d) kiểu lỗ bằng hoặc lớn hơn khoảng 90 Å và nhỏ hơn khoảng 160 Å.

20. Nền mang theo đoạn 19, trong đó nền mang này còn có d50 lớn hơn khoảng 100 Å và nhỏ hơn khoảng 150 Å.

21. Nền mang theo đoạn 19, trong đó nền mang có lỗ này chứa nhôm oxit.

22. Nền mang theo đoạn 19, còn khác biệt ở chỗ, lớn hơn khoảng 5 % đến nhỏ hơn khoảng 19 % TPV là các lỗ có đường kính nằm trong khoảng từ 200 Å đến nhỏ hơn 1000 Å.

23. Nền mang theo đoạn 19, còn khác biệt ở chỗ, bằng hoặc lớn hơn khoảng 3% đến nhỏ hơn khoảng 10% TPV là các lỗ có đường kính bằng hoặc lớn hơn 1000 Å.

24. Nền mang theo đoạn 23, còn khác biệt ở chỗ, bằng hoặc lớn hơn khoảng 5% đến nhỏ hơn khoảng 10% TPV là các lỗ có đường kính bằng hoặc lớn hơn 1000 Å.

25. Nền mang theo đoạn 19, trong đó nền mang có lỗ này có phân bố kích thước lỗ gần như đơn đỉnh đo được bằng cách sử dụng phép đo độ xấp bằng thủy ngân.

26. Nền mang theo đoạn 25, trong đó phân bố kích thước lỗ nêu trên bao gồm đỉnh bổ sung ở đường kính lớn hơn khoảng 200Å với điều kiện là tổng thể tích của các lỗ được bao gồm trong đỉnh bổ sung này lớn hơn khoảng 0 đến khoảng 10% tổng thể tích lỗ có trong nhôm oxit xấp nêu trên.

Tất cả các tài liệu được mô tả trong bản mô tả này đều được đưa vào bản mô tả này bằng cách viện dẫn, kể cả các đơn yêu cầu cấp sáng chế và/hoặc các quy trình thử nghiệm bất kỳ. Các nguyên lý, các phương án được ưu tiên, và các cách thức thực hiện sáng chế đã được mô tả trong phần mô tả nêu trên.

Ngoài ra, một khoảng giá trị số bất kỳ trích dẫn trong bản mô tả hoặc các điểm yêu cầu bảo hộ, chẳng hạn như khoảng giá trị thể hiện một tập hợp cụ thể của các tính chất, đơn vị đo, điều kiện, trạng thái vật lý hoặc tỷ lệ phần trăm, được dự định để đưa ra rõ ràng trong bản mô tả này bằng cách viện dẫn hoặc bằng cách khác, một giá trị số bất kỳ nằm trong khoảng này, kể cả tập con bất kỳ của các giá trị số trong khoảng bất kỳ được trích dẫn như vậy. Ví dụ, bất cứ khi nào một khoảng giá trị số với giới hạn dưới,  $R_L$ , và giới hạn trên  $R_U$ , được bộc lộ, một số  $R$  bất kỳ nằm trong khoảng này được bộc lộ một cách cụ thể. Cụ thể là, các số  $R$  dưới đây trong khoảng này được bộc lộ một cách cụ thể:

$$R = R_L + k(R_U - R_L),$$

trong đó  $k$  là giá trị biến đổi nằm trong khoảng từ 1% đến 100% với gia số 1%, ví dụ,  $k$  bằng 1%, 2%, 3%, 4%, 5%. ... 50%, 51%, 52%. ... 95%, 96%, 97%, 98%, 99%, hoặc 100%. Ngoài ra, khoảng giá trị số bất kỳ được biểu diễn bởi hai giá trị  $R$  bất kỳ, như được tính toán ở trên cũng được bộc lộ một cách cụ thể.

Mặc dù sáng chế đã được mô tả dựa vào các phương án cụ thể, cần phải hiểu rằng các phương án này chỉ có tính chất minh họa các nguyên lý và ứng dụng của sáng chế. Vì vậy, cần phải hiểu rằng nhiều cải biến có thể được thực hiện đối với các phương án minh họa này và các cải biến khác có thể được đưa ra mà không nằm ngoài phạm vi của sáng chế như được xác định bởi các điểm yêu cầu bảo hộ đính kèm.

**YÊU CẦU BẢO HỘ**

1. Chất xúc tác có nền chứa ít nhất một kim loại của nhóm 6, theo cách khác được gọi là nhóm VIB, của Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học, ít nhất một kim loại của nhóm 8, 9 hoặc 10, theo cách khác được gọi là nhóm VIII, của Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học, và tùy ý chứa photpho, trong đó các kim loại nêu trên, và photpho khi có mặt, được mang trên chất mang hoặc nền mang có lỗ, chất mang hoặc nền mang này có tổng thể tích lỗ (TPV) nằm trong khoảng từ khoảng 0,6 cm<sup>3</sup>/g (cc/g) đến khoảng 1,1 cm<sup>3</sup>/g (cc/g) và bao gồm:

(a) bằng hoặc lớn hơn khoảng 78 % đến khoảng 95 % TPV là các lỗ có đường kính nhỏ hơn 200 ăngstrom (Å);

(b) lớn hơn khoảng 2 % đến nhỏ hơn khoảng 19 % TPV là các lỗ có đường kính nằm trong khoảng từ 200 (Å) đến nhỏ hơn 1000 Å;

(c) bằng hoặc lớn hơn 3 % đến nhỏ hơn 12 % TPV là các lỗ có đường kính bằng hoặc lớn hơn 1000 Å; và

(d) kiểu lỗ bằng hoặc lớn hơn khoảng 90 Å và nhỏ hơn khoảng 160 Å.

2. Chất xúc tác theo điểm 1, còn khác biệt ở chỗ, nền mang nêu trên có d<sub>50</sub> lớn hơn khoảng 100 Å và nhỏ hơn khoảng 150 Å.

3. Chất xúc tác theo điểm 1, còn khác biệt ở chỗ, lớn hơn khoảng 5 % đến nhỏ hơn khoảng 19 % TPV là các lỗ có đường kính nằm trong khoảng từ 200 Å đến nhỏ hơn 1000 Å.

4. Chất xúc tác theo điểm 1, còn khác biệt ở chỗ, bằng hoặc lớn hơn khoảng 3 % đến nhỏ hơn khoảng 10 % TPV là các lỗ có đường kính bằng hoặc lớn hơn 1000 Å.

5. Chất xúc tác theo điểm 4, còn khác biệt ở chỗ, bằng hoặc lớn hơn khoảng 5% đến nhỏ hơn khoảng 10% TPV là các lỗ có đường kính bằng hoặc lớn hơn 1000 Å.

6. Chất xúc tác theo điểm 1, trong đó chất mang có lỗ nêu trên có phân bố kích thước lỗ gần như đơn đỉnh đo được bằng cách sử dụng phép đo độ xốp bằng thủy ngân.

7. Chất xúc tác theo điểm 6, trong đó phân bố kích thước lỗ nêu trên bao gồm đỉnh bổ sung ở đường kính lớn hơn khoảng 200Å với điều kiện là tổng thể tích của các lỗ được bao gồm trong đỉnh bổ sung này lớn hơn khoảng 0 đến khoảng 10% tổng thể tích lỗ có trong nhôm oxit xốp nêu trên.

8. Chất xúc tác theo điểm 1, còn khác biệt ở chỗ, kim loại thuộc nhóm 6 nêu trên là molybden và kim loại thuộc nhóm 8, 9 và 10 nêu trên được chọn từ nhóm bao gồm coban, niken và các hỗn hợp của chúng.

9. Chất xúc tác theo điểm 8, trong đó chất xúc tác này còn chứa phospho.

10. Chất xúc tác hữu dụng trong ít nhất một quy trình được chọn từ nhóm bao gồm:

(I) xử lý bằng hydro đối với nguyên liệu dầu mỏ;

(II) khử lưu huỳnh bằng hydro đối với hydrocacbon;

(III) khử nitơ bằng hydro đối với hydrocacbon;

(IV) khử kim loại bằng hydro đối với hydrocacbon; và

(V) xử lý bằng hydro đối với nguyên liệu nạp hydrocacbon chứa các thành phần sôi ở nhiệt độ trên 1000°F (537,8°C), và ít nhất một thành phần được chọn từ nhóm bao gồm hợp chất chứa lưu huỳnh, hợp chất chứa nitơ, hợp chất chứa kim loại, atphanten, cặn cacbon, tiền chất chất lắng cặn, và các hỗn hợp của chúng;

chất xúc tác nêu trên chứa ít nhất một kim loại của nhóm 6, theo cách khác được gọi là nhóm VIB, của Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học, ít nhất một kim loại của nhóm 8, 9 hoặc 10, theo cách khác được gọi là nhóm VIII, của Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học, và tùy ý chứa phospho, trong đó các kim loại

nêu trên, và photpho khi có mặt, được mang trên chất mang hoặc nền mang có lỗ, trong đó: nền mang này có tổng thể tích lỗ (TPV) nằm trong khoảng từ khoảng 0,6 cm<sup>3</sup>/g (cc/g) đến khoảng 1,1 cm<sup>3</sup>/g (cc/g) và phân bố kích thước lỗ và dung lượng lỗ tương ứng với các giá trị khi đo được bằng phương pháp đo độ xốp bằng thủy ngân:

(1) bằng hoặc lớn hơn khoảng 78 % đến khoảng 95 % TPV là các lỗ có đường kính nhỏ hơn 200 Ångstrom (Å);

(2) lớn hơn khoảng 2 % đến nhỏ hơn khoảng 19 % TPV là các lỗ có đường kính nằm trong khoảng từ 200 Ångstrom (Å) đến nhỏ hơn 1000 Å; và

(3) bằng hoặc lớn hơn 3 % đến nhỏ hơn 12 % TPV là các lỗ có đường kính bằng hoặc lớn hơn 1000 Å; và

(4) kiểu lỗ bằng hoặc lớn hơn khoảng 90 Å và nhỏ hơn khoảng 160 Å.

11. Chất xúc tác theo điểm 10, trong đó chất xúc tác này được tẩy sơ bộ, tạo hình, sấy và nung.

12. Chất xúc tác theo điểm 10, trong đó chất xúc tác này còn có d<sub>50</sub> lớn hơn khoảng 100 Å và nhỏ hơn khoảng 150 Å.

13. Quy trình xử lý nguyên liệu hydrocacbon để tạo ra các sản phẩm đã xử lý, quy trình này được chọn từ nhóm bao gồm:

(I) khử kim loại bằng hydro, khử nitơ bằng hydro, khử lưu huỳnh bằng hydro, và hydrocrackinh, quy trình này bao gồm bước cho nguyên liệu nêu trên trong ít nhất một thiết bị phản ứng tiếp xúc với hydro trong điều kiện hydrocrackinh với chất xúc tác và bước thu hồi sản phẩm nêu trên;

(II) xử lý bằng hydro đối với nguyên liệu hydrocacbon nêu trên chứa các thành phần sôi ở nhiệt độ trên 1000°F (537,8°C), và ít nhất một thành phần được chọn từ nhóm bao gồm hợp chất chứa lưu huỳnh, hợp chất chứa nitơ, hợp chất chứa kim loại, asphalten, cặn cacbon, tiền chất chất lắng cặn, và các hỗn hợp của

chúng, quy trình nêu trên bao gồm bước cho nguyên liệu nêu trên tiếp xúc với hydro và chất xúc tác trong điều kiện xử lý bằng hydro đẳng nhiệt hoặc gần như đẳng nhiệt và bước thu hồi sản phẩm đã xử lý nêu trên;

(III) biến đổi bằng hydro đối với nguyên liệu hydrocacbon nêu trên có các thành phần có điểm sôi lớn hơn 1000°F (537,8°C) để tạo thành sản phẩm có tỷ lệ tăng của các thành phần có điểm sôi nhỏ hơn khoảng 1000°F (537,8°C) bao gồm bước cho nguyên liệu nêu trên tiếp xúc với hydro và chất xúc tác trong điều kiện xử lý bằng hydro đẳng nhiệt hoặc gần như đẳng nhiệt và bước thu hồi sản phẩm nêu trên; và

(IV) biến đổi bằng hydro đối với nguyên liệu nêu trên, bao gồm bước cho nguyên liệu bao gồm dầu hydrocacbon nêu trên tiếp xúc với hydro và chất xúc tác trong điều kiện nhiệt độ cao trên khoảng 600°F (315,6°C) và áp suất trên khoảng 500 p.s.i.g (3447,4 kPa) và bước thu hồi sản phẩm nêu trên;

chất xúc tác nêu trên chứa ít nhất một kim loại của nhóm 6, theo cách khác được gọi là nhóm VIB, của Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học, ít nhất một kim loại của nhóm 8, 9 hoặc 10, theo cách khác được gọi là nhóm VIII, của Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học, và tùy ý chứa phospho, trong đó các kim loại nêu trên, và phospho khi có mặt, được mang trên chất mang hoặc nền mang có lỗ, trong đó: nền mang này có tổng thể tích lỗ (TPV) nằm trong khoảng từ khoảng 0,6 cm<sup>3</sup>/g (cc/g) đến khoảng 1,1 cm<sup>3</sup>/g (cc/g) và phân bố kích thước lỗ và dung lượng lỗ tương ứng với các giá trị khi đo được bằng phương pháp đo độ xốp bằng thủy ngân:

(1) bằng hoặc lớn hơn khoảng 78% đến khoảng 95% TPV là các lỗ có đường kính nhỏ hơn 200 Ångstrom (Å);

(2) lớn hơn khoảng 2% đến nhỏ hơn khoảng 19% TPV là các lỗ có đường kính nằm trong khoảng từ 200 Ångstrom (Å) đến nhỏ hơn 1000 Å;

(3) bằng hoặc lớn hơn 3% đến nhỏ hơn 12% TPV là các lỗ có đường kính bằng hoặc lớn hơn 1000 Å; và

(4) kiểu lỗ bằng hoặc lớn hơn khoảng 90 Å và nhỏ hơn khoảng 160 Å.

14. Nền mang chất xúc tác có lỗ có tổng thể tích lỗ (TPV) nằm trong khoảng từ khoảng 0,6 cm<sup>3</sup>/g (cc/g) đến khoảng 1,1 cm<sup>3</sup>/g (cc/g) và bao gồm:

(a) bằng hoặc lớn hơn khoảng 78 % đến khoảng 95 % TPV là các lỗ có đường kính nhỏ hơn 200 Ångstrom (Å);

(b) lớn hơn khoảng 2 % đến nhỏ hơn khoảng 19 % TPV là các lỗ có đường kính nằm trong khoảng từ 200 (Å) đến nhỏ hơn 1000 Å;

(c) bằng hoặc lớn hơn 3 % đến nhỏ hơn 12 % TPV là các lỗ có đường kính bằng hoặc lớn hơn 1000 Å; và

(d) kiểu lỗ bằng hoặc lớn hơn khoảng 90 Å và nhỏ hơn khoảng 160 Å.

15. Nền mang theo điểm 14, trong đó nền mang có lỗ này có phân bố kích thước lỗ gần như đơn đỉnh đo được bằng cách sử dụng phép đo độ xốp bằng thủy ngân và phân bố kích thước lỗ nêu trên bao gồm đỉnh bổ sung ở đường kính lớn hơn khoảng 200Å với điều kiện là tổng thể tích của các lỗ được bao gồm trong đỉnh bổ sung này lớn hơn khoảng 0 đến khoảng 10% tổng thể tích lỗ có trong nhôm oxit xốp nêu trên.

Fig.1

