



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

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

(11)



1-0026699

(51)⁷ **B01J 23/26**; B01J 23/04; C07C 5/333; (13) **B**
B01J 37/02; B01J 37/08; C07C 5/32;
B01J 21/02; B01J 32/00

(21) 1-2011-00162

(22) 14/07/2009

(86) PCT/US2009/050464 14/07/2009

(87) WO/2010/009076 21/01/2010

(30) 12/172,509 14/07/2008 US

(45) 25/12/2020 393

(43) 25/04/2011 277A

(73) SUD-CHEMIE INC. (US)

1600 West Hill Street IP/Legal Department Louisville, KY 40210, United States of America

(72) Vladimir FRIDMAN (US).

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

(54) CHẤT XÚC TÁC ĐỀ KHỬ HYDRO CỦA HYDROCACBON

(57) Sáng chế đề cập đến chất xúc tác khử hydro tầng tĩnh hoặc tầng sôi bao gồm chất mang alumin, cùng với crom và kim loại kiềm chỉ bao gồm natri và kali, được thêm vào để làm các chất hoạt hóa. Chất xúc tác thu được có độ chọn lọc và hiệu suất thu hồi olefin cao hơn so với các chất xúc tác khử hydro đã biết, đặc biệt là sau khi bị già hóa.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập tới chất xúc tác dùng cho các quy trình khử hydro tăng tính và/hoặc tăng sôi cho hydrocacbon, chất xúc tác này đặc biệt hữu dụng trong việc khử hydro ở pha hơi để tạo ra các olefin thấp. Sáng chế cũng đề cập tới các phương pháp tạo ra chất xúc tác này. Theo một phương án được ưu tiên, chất xúc tác bao gồm chất mang alumin có ít nhất là crom oxit, natri oxit và kali oxit. Chất xúc tác thu được có độ chuyển hóa và độ chọn lọc cao hơn và có hiệu suất thu olefin cao hơn khi chúng bị già hóa, tỷ lệ bị mất hoạt tính thấp và độ ổn định thủy nhiệt cao hơn so với các chất xúc tác đã biết trong tình trạng kỹ thuật này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các chất xúc tác oxit kim loại trên chất mang được sử dụng trong nhiều phản ứng trên quy mô thương mại, và thường ở dạng viên hoặc các sản phẩm có hình dạng khác hoặc dưới dạng bột có các vị trí kim loại hoạt động ở trên hoặc trong chất mang gần như trơ về mặt hóa học. Trong nhiều quy trình có xúc tác, các chất phản ứng hóa học nằm trong dòng khí phía trên hoặc đi qua tầng chứa chất xúc tác. Khi chất phản ứng tiếp xúc với vị trí hoạt động của chất xúc tác, biến đổi hóa học sẽ xuất hiện, tạo ra một hoặc nhiều sản phẩm, các sản phẩm này sẽ được giải phóng khỏi các vị trí hoạt động của các chất xúc tác. Để vận hành trên quy mô thương mại, dòng khí nên được thổi qua tầng mang chất xúc tác với tốc độ nhanh và gần như không đổi.

Để tạo ra các olefin và các diolefin bằng cách khử hydro có xúc tác, mong muốn đạt được hiệu suất thu olefin hoặc diolefin cao nhất có thể cùng với độ chuyển hóa và chọn lọc cao khi một dòng vật liệu cần xúc tác di chuyển qua vùng khử hydro. Quan trọng là phải tạo ra lượng phụ phẩm và cốc trong quá trình khử hydro nhỏ nhất có thể. Ngoài ra, tuổi thọ chất xúc tác cao và tỷ lệ mất hoạt tính thấp cũng là các tính chất mong muốn.

Độ chọn lọc đóng vai trò quan trọng trong việc sản xuất olefin. Sản lượng olefin hàng năm (như isobutylen, propylen và butadien) được sản xuất bằng phương pháp khử hydro có xúc tác đạt ít nhất là 3 triệu tấn, vì thế khi độ chọn lọc của chất xúc tác tăng lên

với lượng tương đối nhỏ, dù chỉ vài phần trăm cũng sẽ đem lại lợi nhuận rất lớn cho các nhà sản xuất olefin.

Các quy trình khử hydro quan trọng nhất là quy trình khử hydro của parafin có tên Houdry, quy trình này được tiến hành theo chế độ phản ứng vòng. Các quy trình lặp lại sử dụng các thiết bị phản ứng song song có các bể thấp mang chất xúc tác sẽ được ưu tiên. Nguyên liệu nạp vào được gia nhiệt sơ bộ qua bộ phận gia nhiệt cố định trước khi được chuyển qua chất xúc tác trong các thiết bị phản ứng này. Sau đó, sản phẩm nóng sẽ được làm nguội, được ép và được đưa tới trạm phân đoạn và thu hồi sản phẩm. Để vận hành liên tục, các thiết bị phản ứng song song được vận hành theo chu kỳ được định thời và phân đoạn. Mỗi chu kỳ hoàn thiện thường bao gồm các phân đoạn như khử hydro, tái sinh, khử và làm sạch. Ngoài ra, để tạo ra các điều kiện cân bằng có lợi hơn, các thiết bị phản ứng thường được vận hành ở các áp suất thấp hơn áp suất khí quyển trong phân đoạn khử hydro. Phân đoạn tái sinh được vận hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 500 tới 700°C, cung cấp nhiệt cho phản ứng khử hydro sau đó. Do nhiệt độ cao này nên tuổi thọ cho hiệu quả của chất xúc tác khử hydro thường không lớn hơn hai đến ba năm. Sau khoảng thời gian này, chất xúc tác cần được thay thế do nó bị giảm khả năng chuyển hóa và tính chọn lọc. Ví dụ, sau khi vận hành hai hoặc ba năm, độ chuyển hóa của chất xúc tác thường bị giảm 5 tới 15% và độ chọn lọc của nó giảm khoảng 5 tới 20%. Vì thế, việc cải thiện độ chuyển hóa và độ chọn lọc của chất xúc tác sau hai hoặc ba năm có thể cải thiện hiệu quả tổng hợp của cả quy trình.

Ngoài việc tối ưu hóa tính năng của các chất xúc tác dựa trên độ chuyển hóa và độ chọn lọc ban đầu của nó, cũng cần phải tối ưu hóa tính năng của chất xúc tác dựa trên độ chuyển hóa và độ chọn lọc của chúng sau khi già hóa.

Các quy trình sử dụng các chất xúc tác crom-nhôm để chuyển hóa các hydrocacbon dạng parafin và olefin là đã biết và được mô tả trong tài liệu kỹ thuật như trong nhiều bằng sáng chế cấp trong những năm 1940. Một thành phần thường gặp của các chất xúc tác thường được sử dụng để khử hydro của các parafin và các olefin là crom oxit trên bề mặt của chất mang nhôm oxit. Mặc dù các chất xúc tác crom-nhôm có hoạt tính khử hydro tương đối cao, nhưng chúng thường bị ảnh hưởng bởi việc tạo than cốc nhanh trong phản ứng khử hydro. Do đó, phân đoạn tái sinh thường cần có nhiệt độ cao thường

xuyên. Do phân đoạn tái sinh thường xuyên này nên chất xúc tác crom-nhôm cần phải có độ ổn định thủy nhiệt cao để kéo dài tuổi thọ chất xúc tác.

Các loại các chất xúc tác khử hydro khác nhau chứa platin, paladi hoặc các kim loại quý khác trên các chất mang khác nhau, bao gồm các chất mang alumin. Tuy nhiên, trong khi cả chất xúc tác khử hydro dựa trên platin và dựa trên crom đều được sử dụng trên quy mô thương mại, nhưng bản chất và cách hoạt động của hai loại chất xúc tác này lại khác nhau.

Sau khi tái sinh, các hạt Pt nhỏ trên bề mặt của các chất xúc tác khử hydro dựa trên platin sẽ bị kết tụ, điều này làm cho chất xúc tác bị mất hoạt tính đáng kể. Để khôi phục trạng thái hoạt tính của các chất xúc tác này, các hạt Pt sau đó thường phải được phân tán lại bằng cách xử lý với clorua. Trái lại, các chất xúc tác khử hydro dựa trên crom không yêu cầu xử lý clorua. Thực tế, clorua làm hạn chế hoạt tính của các chất xúc tác khử hydro dựa trên crom và do đó, khi dùng cần được giới hạn với lượng không lớn hơn 1,0 phần triệu theo khối lượng dưới dạng HCl trong nguyên liệu nạp.

Mặt khác, lưu huỳnh là chất có hại cho các chất xúc tác khử hydro dựa trên platin, nhưng các chất xúc tác khử hydro dựa trên crom có thể dung nhận được các mức lưu huỳnh cao tới mức 100 phần triệu theo khối lượng với ảnh hưởng thấp hoặc không ảnh hưởng đến hiệu quả hoạt động.

Nếu xét theo quan điểm thành phần, hai loại chất xúc tác khử hydro nêu trên cũng khác nhau rõ rệt. Trong trường hợp của các chất xúc tác khử hydro dựa trên platin, thành phần khử hydro (Pt) hoạt động thường có mặt với lượng nhỏ hơn 1% khối lượng. Ngoài ra, các chất xúc tác dựa trên platin này cần nguyên tố thuộc Nhóm IV làm chất hoạt hóa. Chúng cũng thường chứa lượng đáng kể nguyên tố halogen (lên tới 1% khối lượng). Trái lại, các chất xúc tác khử hydro dựa trên crom chứa % thành phần khử hydro (Cr_2O_3) hoạt động ở mức cao hơn, thường là 10-30% khối lượng, không cần đến nguyên tố ở nhóm IV, và không cần đến nguyên tố halogen bất kỳ vì chúng ảnh hưởng xấu đến hoạt tính của chất xúc tác.

Theo quan điểm vận hành, hai loại các chất xúc tác khử hydro nêu trên cũng rất khác nhau. Các chất xúc tác khử hydro dựa trên platin yêu cầu nguyên liệu nạp hydrocacbon cần phải được pha loãng với hydro và/hoặc hơi nước trong khi các chất xúc

tác khử hydro dựa trên crom không yêu cầu phải pha loãng nguyên liệu nạp với hydro và trong trường hợp này, nước trở thành chất ức chế của chất xúc tác.

Vì vậy, chuyên gia trong lĩnh vực sẽ không nghĩ rằng việc thay đổi thành phần của chất xúc tác khử hydro dựa trên platin để cải thiện hiệu quả của chất xúc tác này cũng sẽ tạo ra sự cải thiện tương tự đối với hiệu quả của chất xúc tác khử hydro dựa trên crom.

Các thành phần bổ sung thường được thêm vào các chất xúc tác khử hydro để tăng cường tính phản ứng hoặc độ chọn lọc hoặc tăng cường các đặc tính trong vận hành của chất mang. Một phụ gia thường gặp là kim loại kiềm hóa trị một hoặc kim loại kiềm thổ. Nhiều bằng sáng chế đã mô tả việc bổ sung kim loại kiềm vào các chất xúc tác khử hydro, trong đó kim loại kiềm được chọn thường bao gồm các kim loại kiềm bất kỳ từ lithi tới xesi. Các hợp chất chứa natri hoặc kali cũng thường được chọn để dùng do chúng có giá thành thấp và dễ sử dụng. Thường giả sử rằng không có khác biệt đáng kể trong hiệu quả của các chất xúc tác, bất kể chất hoạt hóa được chọn là kim loại kiềm nào, mặc dù một số tài liệu tham khảo đã thông báo rằng một số loại kim loại kiềm này tốt hơn các kim loại kiềm khác.

Hỗn hợp các kim loại kiềm được dùng cho các chất xúc tác khử hydro dựa trên crom cũng đã được bộc lộ. Ví dụ, Patent Mỹ số 7,012,038 bộc lộ chất xúc tác khử hydro cân bằng bổ sung thêm cả lithi oxit và natri oxit vào chất xúc tác crom oxit/nhôm oxit.

Ngoài ra, việc sử dụng lithi và kali cho chất xúc tác khử hydro platin-alumin cũng được bộc lộ trong Patent Mỹ số 4,677,237.

Trong tình trạng như vậy, các chất xúc tác crom/nhôm cải tiến có độ chuyển hóa và độ chọn lọc tăng cường, đặc biệt là sau khi chúng bị già hóa thực sự là cần thiết.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Một mục đích của sáng chế là đề xuất các chất xúc tác khử hydro hữu dụng chứa crom được phân tán trên chất mang nhôm, được hoạt hóa bằng cả natri oxit lẫn kali oxit. Việc sử dụng natri oxit cùng với kali oxit làm chất hoạt hóa sẽ tăng cường hiệu quả của chất xúc tác theo sáng chế này, cao hơn so với các chất xúc tác khử hydro đã biết trong tình trạng kỹ thuật này, mặc dù hiện tượng này thường xuất hiện sau khi già hóa, trong đó mức cải thiện trong độ chuyển hóa và độ chọn lọc được đặc biệt lưu ý.

Một mục đích khác của sáng chế là đề xuất quy trình hiệu quả để tạo ra chất xúc tác khử hydro cải tiến bao gồm crom lắng đọng trên chất mang nhôm, được hoạt hóa bằng cả natri oxit lẫn kali oxit.

Mục đích khác nữa của sáng chế là đề xuất quy trình cải tiến để khử hydro của các hydrocacbon, đặc biệt là các parafin thấp, đặc biệt là sau khi chất xúc tác bị già hóa, trong đó chất xúc tác khử hydro cải tiến được sử dụng bao gồm crom lắng đọng trên chất mang nhôm, được hoạt hóa bằng cả natri oxit lẫn kali oxit.

Có thể đạt được các mục đích nêu trên cũng như các mục đích khác của sáng chế nhờ chất xúc tác, quy trình tạo ra chất xúc tác này và quy trình để khử hydro các hydrocacbon, cụ thể là các parafin thấp, được bộc lộ trong bản mô tả này.

Sáng chế đề xuất chất xúc tác khử hydro tầng tĩnh hoặc tầng sôi bao gồm ít nhất là chất mang, crom oxit, natri oxit và kali oxit. Sáng chế cũng đề xuất quy trình tạo ra chất xúc tác khử hydro, trong đó chất mang được tạo ra và sau đó được sấy phun hoặc được tạo hạt, được sấy khô, được nung và được thấm dung dịch CrO_3 chứa chất hoạt hóa natri và kali. Sáng chế cũng đề xuất quy trình khác để tạo ra chất xúc tác khử hydro bao gồm bước trộn alumin với hợp chất chứa kali, natri và crom và nung sản phẩm cuối cùng. Chất xúc tác khử hydro thu được có độ chọn lọc và độ chuyển hóa, đặc biệt là sau khi bị già hóa, cao hơn hẳn so với các chất xúc tác đã biết. Sáng chế còn đề xuất quy trình khử hydro của các hydrocacbon có thể khử hydro bằng cách cho hydrocacbon này tiếp xúc này với chất xúc tác khử hydro bao gồm ít nhất là crom oxit, natri oxit và kali oxit cùng với chất mang alumin, có hiệu quả cao hơn so với các chất xúc tác đã biết, đặc biệt là sau khi bị già hóa.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các chất xúc tác theo sáng chế được dự định dùng trong quy trình khử hydro tầng tĩnh và/hoặc tầng sôi để chuyển hóa các hydrocacbon có thể khử hydro, tốt hơn là để chuyển hóa hydrocacbon $\text{C}_2\text{-C}_6$, thành các olefin và/hoặc diolefin. Các phản ứng khử hydro thường được thực hiện ở tốc độ di chuyển thực tế lớn nhất của nguyên liệu để tạo ra năng suất tối ưu. Năng suất này phụ thuộc vào độ chuyển hóa và độ chọn lọc của chất xúc tác. Các đặc điểm này xác định hiệu quả của quy trình. Độ chọn lọc của chất xúc tác được xác định là tỷ lệ giữa số mol của sản phẩm mong muốn, ví dụ propylen, isobutylen hoặc olefin phân tử lượng cao hơn được tạo ra, với số mol parafin được chuyển hóa. Hoạt

tính hoặc độ chuyển hóa chỉ tỷ lệ nguyên liệu được chuyển hóa thành các sản phẩm mong muốn và các phụ phẩm. Để quy trình đạt hiệu suất cao, quan trọng là chất xúc tác ban đầu phải có hiệu quả ban đầu cao và sau khi chúng bị già hóa thì hoạt tính và độ chọn lọc của chất xúc tác này vẫn giữ ở mức cao. Với mục đích của phần mô tả này, chất xúc tác được coi là “bị già hóa” sau khi nó được sử dụng trong khoảng 7-8 tháng trong dòng liên tục. Theo cách khác, chất xúc tác được coi là “bị già hóa” sau khi nó bị “già hóa nhân tạo” theo cách được mô tả dưới đây. Cả hai tiêu chí này (hiệu quả ban đầu và hiệu quả sau khi già hóa) đều được sử dụng để xác định hiệu quả chung của chất xúc tác.

Chất xúc tác khử hydro theo sáng chế này có thể được sử dụng trong cả thiết bị phản ứng tầng sôi lẫn thiết bị phản ứng tầng tĩnh.

Như đã biết trong lĩnh vực này, chất xúc tác oxit kim loại trên chất mang thường có một hoặc nhiều oxit kim loại hoạt động được phân tán trên hoặc kết hợp với chất mang, chất mang hoặc vật liệu mang để hoạt động như là chất hoạt hóa hoặc các chất hoạt hóa. Ngoài các đặc điểm khác, vật liệu mang này sẽ cung cấp phương tiện để tăng diện tích bề mặt của chất xúc tác. Các chất mang được đề xuất cho chất xúc tác khử hydro theo sáng chế bao gồm nhôm oxit, các alumin, như alumin gamma, beta, và theta và các dạng tương tự hoặc hỗn hợp của chúng, alumin monohydrat, nhôm trihydroxit, như bayerit, nordstrandit, hoặc gibbsit, hoặc hỗn hợp của chúng, alumin-silic dioxit, các alumin chuyển tiếp, silic dioxit, các silicat, các zeolit và các hỗn hợp của chúng. Tốt hơn, nếu chất mang được tạo ra từ alumin gamma, beta hoặc theta và dạng tương tự. Chất mang này có thể được tạo ra ở dạng bột hoặc dưới các hình dạng khác bao gồm, nhưng không giới hạn ở, vòng, khối cầu, hình trụ, hạt, viên nén, ngôi sao, phiến ba thùy, sản phẩm ép đùn và các dạng tương tự. Các chất mang có trên thị trường thuộc loại này là đã biết rõ trong công nghiệp.

Với một loại chất xúc tác khử hydro, các hợp chất chứa crom thường được sử dụng làm pha động do chúng cho hiệu quả cao trong các phản ứng khử hydro của parafin. Đối với người có kiến thức trung bình trong lĩnh vực này, chất xúc tác khử hydro dựa trên crom không được coi tương đương với chất xúc tác khử hydro dựa trên platin và/hoặc paladi với các lý do đã nêu. Vì thế, theo một phương án được ưu tiên, chất xúc tác theo sáng chế không chứa platin và/hoặc paladi.

Thông thường, trong các chất xúc tác khử hydro theo sáng chế, hợp chất chứa crom là ở dạng Cr_2O_3 . Crom có thể thu được từ CrO_3 hoặc các muối crom vô cơ, như amoni cromat hoặc dicromat hoặc crom nitrat hoặc các muối crom khác hoặc hỗn hợp của chúng. Hợp chất chứa crom được chuyển hóa thành crom oxit trong một hoặc nhiều quy trình gia nhiệt. Chất xúc tác theo sáng chế chứa từ khoảng 10% khối lượng tới khoảng 30% khối lượng crom ở dạng Cr_2O_3 , tính theo tổng khối lượng chất xúc tác, đã bao gồm Cr_2O_3 . Theo phương án được ưu tiên, chất xúc tác chứa từ khoảng 15% khối lượng tới khoảng 28% khối lượng crom, và theo phương án được ưu tiên nhất, lượng crom nằm trong khoảng từ khoảng 17% khối lượng tới khoảng 24% khối lượng, theo khối lượng.

Việc đưa hợp chất chứa crom vào trong hoặc lên trên vật liệu mang có thể được thực hiện bằng quy trình bất kỳ đã biết trong lĩnh vực này. Các ví dụ không loại trừ bao gồm, nhưng không giới hạn ở, kết tủa đồng thời nhôm oxit và crom oxit từ dung dịch lỏng chứa các muối nhôm và crom, thấm đồng thời trên chất mang, xử lý vật liệu mang alumin bằng dung dịch axit cromic và trộn crom oxit với nhôm hydroxit hoặc oxit.

Đáng ngạc nhiên là hiệu quả của chất xúc tác crom/nhôm có thể được cải thiện đáng kể bằng việc bổ sung hỗn hợp của natri oxit cùng với kali oxit. Ngoài ra, đáng ngạc nhiên là tỷ lệ giữa natri oxit và kali oxit cụ thể như đã chọn làm tăng hiệu quả của chất xúc tác.

Cũng bất ngờ khi thấy rằng chất xúc tác khử hydro crom/nhôm chứa hỗn hợp của cả natri oxit lẫn kali oxit về cơ bản tốt hơn, đặc biệt là sau khi bị già hóa, so với các chất xúc tác crom/nhôm chứa một trong hai, nhưng không chứa cả hai trong số, natri oxit và kali oxit và cũng tốt hơn so với các chất xúc tác crom/nhôm chứa các hỗn hợp khác nhau của các kim loại kiềm. Cụ thể là, bất ngờ khi phát hiện thấy rằng hiệu quả của chất xúc tác khử hydro crom/nhôm có bổ sung cả natri oxit lẫn kali oxit có hiệu quả tốt hơn, đặc biệt là sau khi già hóa, so với chất xúc tác crom/nhôm chứa natri oxit và lithi oxit, như được nêu trong Patent Mỹ số 7,012,038. Vì thế, theo phương án được ưu tiên, các oxit kim loại kiềm được ưu tiên được thêm vào chất xúc tác khử hydro crom/nhôm chỉ bao gồm natri oxit và kali oxit. Hơn nữa, bất ngờ thấy rằng các chất xúc tác khử hydro crom/nhôm chỉ chứa natri oxit và kali oxit hoạt động tốt hơn so với các chất xúc tác chứa thành phần tương tự mà đã được bổ sung các oxit kim loại kiềm khác, như lithi oxit, đặc biệt là sau khi già hóa. Vì thế, trong hợp phần được ưu tiên nhất, các oxit kim loại kiềm được thêm vào chất xúc tác khử hydro dựa trên crom chỉ là natri oxit và kali oxit.

Lượng natri oxit được ưu tiên trong chất xúc tác theo sáng chế nằm trong khoảng từ khoảng 0,1 tới khoảng 2% khối lượng, tốt hơn hơn là từ 0,1 tới 1% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của chất xúc tác, đã bao gồm Na_2O và tốt nhất là từ 0,1 tới 0,3% khối lượng.

Lượng kali oxit được ưu tiên là từ 0,1 tới khoảng 5% khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ khoảng 0,1 tới 2% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của chất xúc tác, đã bao gồm kali oxit.

Theo một phương án được ưu tiên, tỷ lệ khối lượng của kali oxit so với natri oxit trong chất xúc tác nằm trong khoảng từ 0,1:1 tới khoảng 10:1, tính theo tổng khối lượng của chất xúc tác, và tốt hơn nếu tỷ lệ khối lượng của kali oxit so với natri oxit nằm trong khoảng từ 0,1:1 tới 3:1.

Nếu chất xúc tác được sử dụng trong tầng sôi, thì chất xúc tác này tốt hơn là có cỡ hạt nằm trong khoảng từ $20\mu\text{m}$ tới khoảng $150\mu\text{m}$. Chất mang có thể được tạo ra bởi nhiều kỹ thuật đã biết trong lĩnh vực này. Tốt hơn, nếu chất mang được sấy phun hoặc được tạo hạt và được nung ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ khoảng 500°C tới khoảng 1100°C .

Các chất xúc tác khử hydro chứa crom đôi khi bao gồm một hoặc nhiều chất hoạt hóa bổ sung khác không phải là các oxit kim loại kiềm mà được thêm vào để cải thiện một số tính chất được chọn của chất xúc tác hoặc để làm thay đổi hoạt tính và/hoặc độ chọn lọc của chất xúc tác. Theo sáng chế, ziricon được ưu tiên thêm vào chất xúc tác làm chất hoạt hóa bổ sung. Cation ziricon có thể có mặt ở nhiều dạng và từ nhiều nguồn ziricon khác nhau, như ZrO_2 , ziricon hydroxit, ziricon bazơ cacbonat hoặc hợp chất chứa ziricon tương tự hoặc hỗn hợp của chúng. Hợp chất chứa ziricon, được tính dưới dạng ZrO_2 , tốt hơn là chứa từ khoảng 0,1% khối lượng tới khoảng 15% khối lượng, tính theo tổng khối lượng chất xúc tác, đã bao gồm ZrO_2 . Theo phương án được ưu tiên, chất xúc tác này chứa hợp chất chứa ziricon nằm trong khoảng từ 0,1% khối lượng tới khoảng 5% khối lượng; và theo một phương án được ưu tiên nhất, lượng hợp chất chứa ziricon nằm trong khoảng từ 0,5% khối lượng tới khoảng 1,5% khối lượng. Hợp chất chứa ziricon, có thể được thêm vào chất xúc tác theo nhiều phương pháp khác nhau, như đã biết trong lĩnh vực này. Theo một phương án được ưu tiên hơn, ziricon được thấm cùng với crom.

Magie cũng được thêm vào chất xúc tác theo sáng chế dưới dạng chất hoạt hóa bổ sung. Hợp chất chứa magie, được tính dưới dạng magie oxit, chứa từ khoảng 0,1 tới khoảng 15 phần trăm khối lượng, tính theo tổng khối lượng chất xúc tác, đã bao gồm magie oxit. Theo phương án thực hiện được ưu tiên, chất xúc tác chứa từ khoảng 0,1 tới khoảng 2 phần trăm khối lượng hợp chất chứa magie, và theo một phương án được ưu tiên nhất, lượng hợp chất chứa magie nằm trong khoảng từ 0,5 tới khoảng 1 phần trăm khối lượng. Hợp chất chứa magie có thể được thêm vào chất xúc tác theo nhiều phương pháp khác nhau, như đã biết trong lĩnh vực này. Theo một phương án được ưu tiên, magie được thấm cùng với crom.

Trong quy trình tạo ra chất xúc tác được ưu tiên hơn, các hạt alumin được tạo ra từ nhôm trihydroxit, như bayerit, gibbsit, nordstrandit hoặc hỗn hợp của chúng, tốt hơn là bayerit hoặc dạng khác như các alumin hydrat và dung dịch nước axit nitric. Chất mang alumin sau khi nung tốt hơn là ở dạng alumin gamma, theta, hoặc beta và dạng tương tự hoặc hỗn hợp của chúng. Theo một phương án, các thành phần được phối trộn trong khoảng thời gian trộn đủ để hoàn thành phản ứng của axit nitric với alumin. Sau đó, hỗn hợp được tạo thành tiền chất trung gian ở dạng và hình dáng thích hợp nếu cần. Ví dụ, hỗn hợp có thể được ép đùn qua các khuôn ép sợi dạng đĩa để tạo thành các sợi sau đó được cắt thành các hạt. Theo cách khác, alumin có thể được tạo ra ở hình dạng khác bao gồm, nhưng không giới hạn ở dạng hình cầu, các viên nén, các thỏi, các ngôi sao, các phiến ba thùy hoặc dạng tương tự.

Sau đó, các hạt thu được, nếu được sử dụng, sẽ được sấy và được xử lý nhiệt ở các nhiệt độ thích hợp trong khoảng thời gian đủ để tạo ra cấu trúc chịu bào mòn với diện tích bề mặt nằm trong khoảng từ 15 tới khoảng 350m²/g. Sau đó các hạt này, có hoặc không có điều chỉnh diện tích bề mặt của chúng, được thấm, tốt hơn là bằng dung dịch axit cromic cùng với các hợp chất chứa natri và kali được hòa tan và, nếu muốn, các hợp chất chứa ziricon, như ziricon cacbonat, và các hợp chất chứa magie, như magie oxit. Các thành phần bổ sung này được thêm vào trong các điều kiện sao cho các chất hoạt hóa được phân bố tốt trên chất mang. Các hạt sau khi thấm này sẽ được sấy ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 90°C tới khoảng 180°C và được nung ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 500°C tới khoảng 1100°C, sau đó được xử lý có điều kiện trong hơi nước và không khí để ổn định cấu trúc và hoạt tính ban đầu của chất xúc tác.

Theo phương án khác, chất xúc tác khử hydro có thể được tạo ra bằng cách trộn alumin được ưu tiên với các hợp chất chứa kali, natri và crom và các chất hoạt hóa khác, nếu muốn, để tạo ra sản phẩm cuối cùng mà sẽ được xử lý nhiệt sau đó ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ khoảng 500 tới khoảng 1100°C, sau đó được xử lý thêm nếu cần để ổn định cấu trúc và hoạt tính của chất xúc tác.

Các chất xúc tác theo sáng chế có tác dụng làm chất xúc tác khử hydro và đặc biệt hiệu quả trong việc hoạt hóa quá trình khử hydro của propan, isobutan, n-butan và isopentan để tạo ra các olefin hoặc diolefin liên quan. Các điều kiện có lợi về nhiệt động học cho phản ứng khử hydro parafin này là 400-700°C, tốt hơn là 540-640°C, và ở áp suất nhỏ hơn áp suất khí quyển, tốt hơn là 0,2-0,5 atm (20.026 - 50.662 Pascal). Thời gian tiếp xúc của khí chứa chất phản ứng với chất xúc tác được thể hiện theo tốc độ thể tích lỏng mỗi giờ (liquid-hourly-space velocity - LHSV), được xác định là thể tích của chất phản ứng hydrocarbon lỏng trên mỗi thể tích của chất xúc tác trong một giờ. LHSV của chất phản ứng có thể thay đổi trong khoảng 0,1 giờ⁻¹ đến khoảng 5 giờ⁻¹.

Để dự đoán tính ổn định của chất xúc tác theo thời gian, phương pháp thích hợp bất kỳ có thể được sử dụng để già hóa chất xúc tác như các phương pháp đã biết trong lĩnh vực này. Ví dụ, các thử nghiệm trong thời gian dài trong thiết bị phản ứng đoạn nhiệt quy mô nhỏ trong điều kiện vận hành thương mại điển hình hoặc phương pháp thay thế mẫu trong rổ mà sau đó được lắp vào thiết bị phản ứng trên quy mô thương mại. Theo cách khác, phương pháp tăng tốc quá trình già hóa chất xúc tác đã được phát triển và được bộc lộ trong tài liệu: "A New Houdry catalyst for 'Third Wave' Propane Dehydrogenation", M. A. Urbancic, V. Fridman, A. Rokicki North American Catalysis Society Meeting, Philadelphia, 2005, Paper 0-266.

Để đánh giá độ ổn định của các chất xúc tác, bên cạnh các thử nghiệm xác định tính hiệu quả, các tính chất lý-hóa của các chất xúc tác sau khi già hóa, như hàm lượng pha alpha (Cr,Al)₂O₃, và diện tích bề mặt cũng được xác định. Do diện tích bề mặt giảm và sự xuất hiện của (Cr,Al)₂O₃ alpha trong các chất xúc tác xảy ra do quá trình già hóa, nên các đặc điểm này có thể được sử dụng làm chỉ báo gián tiếp cho độ ổn định của chất xúc tác. Vì thế, nếu hàm lượng (Cr,Al)₂O₃ alpha thấp hơn và/hoặc diện tích bề mặt cao hơn trong các chất xúc tác sau khi già hóa thì các chất xúc tác có độ ổn định cao hơn.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ dưới đây minh họa và giải thích sáng chế, nhưng không được coi là giới hạn sáng chế theo cách bất kỳ. Giá trị phần và tỷ lệ phần trăm được tính theo khối lượng trừ khi có chỉ dẫn khác.

Ví dụ đối chứng 1

Chất xúc tác khử hydro, với thành phần bao gồm 19,7% khối lượng Cr_2O_3 và 0,65% khối lượng Na_2O và phần còn lại bao gồm alumin được tạo ra như sau:

Các hạt alumin cứng được tạo ra từ nhôm trihydroxit và dung dịch nước axit nitric. Các thành phần này được trộn kỹ; thời gian trộn này chính là thời gian để hoàn thành phản ứng giữa dung dịch nước axit nitric với alumin. Hỗn hợp này sau đó được xử lý để tạo ra các hạt có đường kính 1/8" (0,3175cm). Các hạt này được sấy. Chất mang được xử lý nhiệt ở nhiệt độ 371°C trong môi trường không khí và sau đó, xử lý nhiệt ở 616°C trong không khí.

Sau đó, các hạt nhôm oxit này được thấm dung dịch 42% khối lượng của axit cromic và 1,1% natri oxit để tạo ra % khối lượng của các thành phần như được liệt kê ở trên. Nhôm oxit sau khi thấm được sấy trong mười giờ tại nhiệt độ 121°C và được nung tại nhiệt độ 760°C trong hơi nước 20%mol.

Ví dụ theo sáng chế 2

Chất xúc tác trong ví dụ theo sáng chế 2 này được tạo ra từ các hạt alumin cứng theo quy trình nêu trong ví dụ đối chứng 1. Các hạt alumin cứng được thấm dung dịch 42% khối lượng của axit cromic, 0,4% khối lượng của natri oxit và 1,1% khối lượng của kali oxit để tạo ra % khối lượng của các thành phần như được liệt kê dưới đây. Các hạt alumin sau khi thấm được sấy trong mười giờ tại nhiệt độ 121°C và được nung tại nhiệt độ 760°C theo quy trình nêu trong ví dụ đối chứng 1. Thành phần cuối cùng của chất xúc tác là 19,7% khối lượng Cr_2O_3 , 0,21% khối lượng Na_2O , 0,52% khối lượng K_2O , và phần còn lại là Al_2O_3 .

Ví dụ đối chứng 3

Chất xúc tác trong ví dụ đối chứng 3 này được tạo ra từ các hạt alumin cứng theo quy trình nêu trong ví dụ đối chứng 1. Các hạt alumin cứng được thấm dung dịch 42% khối lượng của axit cromic và 1,8% khối lượng của kali oxit để tạo ra % khối lượng của các thành phần như được liệt kê dưới đây. Các hạt alumin sau khi thấm được sấy khô

trong nhiều giờ ở nhiệt độ 121°C và được nung ở nhiệt độ 760°C theo ví dụ đối chứng 1. Thành phần cuối cùng của chất xúc tác bao gồm 19,7% khối lượng Cr_2O_3 và 0,93% khối lượng K_2O , và phần còn lại là Al_2O_3 .

Ví dụ đối chứng 4

Chất xúc tác theo ví dụ đối chứng 4 được tạo ra từ các hạt alumin cứng theo quy trình nêu trong ví dụ đối chứng 1. Các hạt alumin cứng được thấm dung dịch là hỗn hợp của dung dịch 42% khối lượng của axit cromic, 0,95% khối lượng của natri oxit, và 0,55% khối lượng của lithi oxit để tạo ra % khối lượng của các thành phần như được liệt kê dưới đây. Các hạt alumin sau khi thấm được sấy khô ở nhiệt độ 121°C và được nung ở nhiệt độ 760°C theo quy trình nêu trong ví dụ đối chứng 1. Thành phần cuối cùng của chất xúc tác bao gồm 19,5% khối lượng Cr_2O_3 , 0,5% khối lượng Na_2O , 0,3% khối lượng Li_2O , và phần còn lại là Al_2O_3 .

Ví dụ đối chứng 5

Chất xúc tác theo ví dụ đối chứng 5 được tạo ra từ các hạt alumin cứng theo quy trình nêu trong ví dụ đối chứng 1. Các hạt alumin cứng được thấm dung dịch là hỗn hợp của dung dịch 42% khối lượng của axit cromic, 0,75% khối lượng của natri oxit, và 0,25% khối lượng của lithi oxit, và 0,44% của kali oxit để tạo ra % khối lượng của các thành phần như được liệt kê dưới đây. Các hạt alumin sau khi thấm được sấy khô ở nhiệt độ 121°C và được nung ở nhiệt độ 760°C theo quy trình nêu trong ví dụ đối chứng 1. Thành phần cuối cùng của chất xúc tác bao gồm 19,8% khối lượng Cr_2O_3 , 0,45% khối lượng Na_2O , 0,21% khối lượng K_2O , 0,11% khối lượng Li_2O , và phần còn lại là Al_2O_3 .

Các chất xúc tác trong các ví dụ đối chứng 1, 3, 4, 5 và ví dụ theo sáng chế 2 được già hóa nhân tạo trong các điều kiện được mô tả ở trên. Các mẫu ban đầu và mẫu sau khi già hóa sau đó sẽ được đánh giá về hiệu quả xúc tác sau khi già hóa tương đương với thời gian sử dụng 7-8 tháng trong dòng liên tục để xác định độ ổn định của chúng.

Các thử nghiệm về hiệu quả khử hydro của isobutan được tiến hành trong thiết bị phản ứng dạng ống được gia nhiệt bên ngoài, có đường kính trong là 1 in (2,54cm). Isobutan được đưa vào các chất xúc tác với sản lượng và áp suất được kiểm soát ($\text{LHSV}=1,0$ và áp suất = 0,33 atm (33437 Pa.)) trong một khoảng nhiệt độ. Các sản phẩm khử hydro được phân tích để xác định độ chuyển hóa isobutan và độ chọn lọc isobuten. Để kiểm tra hiệu quả của các chất xúc tác "sau khi già hóa", các chất xúc tác được già

hóa nhân tạo sử dụng các quy trình được nêu trong tài liệu: "A New Houdry catalyst for Third Wave" đã nêu trên.

Bảng 1 thể hiện ảnh hưởng của việc bổ sung cả kali oxit lẫn natri oxit làm các chất hoạt hóa đối với hiệu quả của các chất xúc tác theo sáng chế.

Bảng 1

Thành phần và hiệu quả của chất xúc tác ban đầu và sau khi bị già hóa

Ví dụ	Cr ₂ O ₃ % (theo khối lượng)	Na ₂ O % (theo khối lượng)	K ₂ O % (theo khối lượng)	Li ₂ O % (theo khối lượng)	Hiệu quả của chất xúc tác ban đầu tại 1000°F		Hiệu quả của chất xúc tác sau khi bị già hóa	
					Độ chuyển hóa isobutan tại 1000°F	Độ chọn lọc isobutylen	Độ chuyển hóa isobutan tại 1050°F	Độ chọn lọc isobutylen ở độ chuyển hóa 60%
Ví dụ đối chứng 1	19,7	0,65	0	0	55,3	91,7	30,5	79,6
Ví dụ theo sáng chế 2	19,7	0,21	0,5	0	55,6	91,5	48,1	87,6
Ví dụ đối chứng 3	19,7	0	0,9	0	55,8	91,9	46,7	79,6
Ví dụ đối chứng 4	19,5	0,5	0	0,3	55,9	92,1	42,6	80,2
Ví dụ đối chứng 5	19,8	0,45	0,2	0,11	56,1	91,7	23,6	81,4

Như được thể hiện trong Bảng 1, sau khi già hóa, cả độ chuyển hóa và độ chọn lọc của chất xúc tác trong Ví dụ theo sáng chế 2 đều thể hiện độ chuyển hóa isobutan và độ chọn lọc isobutylen tăng so với các chất xúc tác trong các ví dụ đối chứng. Đó là kết quả đáng ngạc nhiên vì lượng các kim loại kiềm có mặt trong chất xúc tác trong Ví dụ theo sáng chế 2 bằng với hoặc ít hơn lượng các kim loại kiềm có mặt trong từng ví dụ đối chứng. Ngoài ra, hiệu quả của chất xúc tác trong ví dụ theo sáng chế 2 là đáng ngạc nhiên khi so sánh với hiệu quả của chất xúc tác trong ví dụ đối chứng 4 mà sử dụng thành phần được nêu trong Patent Mỹ số 7,012,038. Đáng quan tâm là, hiệu quả của chất xúc tác này không được tăng cường mà thực tế còn bị giảm khi Li₂O được bổ sung vào chất xúc tác đã chứa Na₂O và K₂O. Kết quả này là rất bất ngờ.

Các chất xúc tác theo sáng chế được dự định dùng trong quy trình khử hydro tăng tĩnh và/hoặc tăng sôi. Thành phần của các chất xúc tác này và điều kiện xử lý có thể được thay đổi mà không vượt ra ngoài phạm vi bảo hộ của sáng chế.

YÊU CẦU BẢO HỘ**1. Chất xúc tác để sử dụng trong các quy trình khử hydro bao gồm:**

chất mang; crom oxit ở hàm lượng từ khoảng 10% khối lượng tới khoảng 30% khối lượng tính theo tổng khối lượng chất xúc tác đã bao gồm crom oxit; natri oxit, làm chất hoạt hóa ở hàm lượng từ khoảng 0,1% khối lượng tới khoảng 2% khối lượng tính theo tổng khối lượng chất xúc tác đã bao gồm natri oxit; và kali oxit, làm chất hoạt hóa ở hàm lượng từ khoảng 0,1% khối lượng tới khoảng 5% khối lượng tính theo tổng khối lượng chất xúc tác đã bao gồm kali oxit.

2. Chất xúc tác theo điểm 1, trong đó chất mang được chọn từ nhóm bao gồm nhôm oxit, alumin, alumin monohydrat, nhôm trihydroxit, alumin chuyển tiếp, alumin gamma, alumin theta, alumin eta, alumin-silic dioxit, silic dioxit, các silicat, các zeolit, bayerit, gibbsit, nordstrandit và các tổ hợp của chúng.

3. Chất xúc tác theo điểm 1, trong đó chất mang có kích thước hạt từ khoảng 20 μ m tới khoảng 150 μ m.

4. Chất xúc tác theo điểm 1, trong đó crom oxit có mặt với nồng độ từ khoảng 15% khối lượng tới khoảng 28% khối lượng tính theo tổng khối lượng chất xúc tác đã bao gồm crom oxit.

5. Chất xúc tác theo điểm 1, trong đó crom oxit được thêm vào ở dạng dung dịch CrO_3 được thấm trên chất mang alumin.

6. Chất xúc tác theo điểm 1, trong đó các chất hoạt hóa kali và natri oxit được thấm đồng thời trên chất mang với crom.

7. Chất xúc tác theo điểm 1, trong đó natri oxit có mặt với nồng độ từ khoảng 0,1% khối lượng tới khoảng 1% khối lượng tính theo tổng khối lượng chất xúc tác đã bao gồm natri oxit.

8. Chất xúc tác theo điểm 1, trong đó natri oxit có mặt với nồng độ khoảng 0,1% khối lượng tới khoảng 0,3% khối lượng tính theo tổng khối lượng chất xúc tác đã bao gồm natri oxit.

9. Chất xúc tác theo điểm 1, trong đó chất hoạt hóa kali oxit có mặt với nồng độ từ khoảng 0,1% khối lượng tới khoảng 2% khối lượng tính theo tổng khối lượng chất xúc tác đã bao gồm kali oxit.

10. Chất xúc tác theo điểm 1, trong đó tỉ lệ của kali oxit so với natri oxit là từ khoảng 0,1:1 tới khoảng 10:1 theo khối lượng.

11. Chất xúc tác theo điểm 1, trong đó tỉ lệ của kali oxit so với natri oxit là nằm trong khoảng từ 0,1:1 tới khoảng 3:1 theo khối lượng.

12. Chất xúc tác theo điểm 1 còn bao gồm ít nhất một chất hoạt hóa bổ sung được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất chứa ziriconi và magiê và hỗn hợp của chúng.

13. Chất xúc tác để sử dụng trong quy trình khử hydro bao gồm:

chất mang; crom oxit ở hàm lượng từ khoảng 10% khối lượng tới khoảng 30% khối lượng tính theo tổng khối lượng chất xúc tác đã bao gồm crom oxit; natri oxit, làm chất hoạt hóa ở hàm lượng từ khoảng 0,1% khối lượng tới khoảng 2% khối lượng tính theo tổng khối lượng chất xúc tác đã bao gồm natri oxit; và kali oxit, làm chất hoạt hóa ở hàm lượng từ khoảng 0,1% khối lượng tới khoảng 5% khối lượng tính theo tổng khối lượng chất xúc tác đã bao gồm kali oxit; và ziriconi oxit ở hàm lượng từ khoảng 0,1% khối lượng đến khoảng 15% khối lượng tính theo tổng khối lượng chất xúc tác.

14. Chất xúc tác để sử dụng trong quá trình khử hydro bao gồm:

chất mang; crom oxit ở hàm lượng từ khoảng 10% khối lượng tới khoảng 30% khối lượng tính theo tổng khối lượng chất xúc tác đã bao gồm crom oxit; natri oxit, làm chất hoạt hóa ở hàm lượng từ khoảng 0,1% khối lượng tới khoảng 2% khối lượng tính theo tổng khối lượng chất xúc tác đã bao gồm natri oxit; kali oxit, làm chất hoạt hóa ở hàm lượng từ khoảng 0,1% khối lượng tới khoảng 5% khối lượng tính theo tổng khối lượng chất xúc tác đã bao gồm kali oxit; và ziriconi oxit ở hàm lượng từ khoảng 0,1% khối lượng đến khoảng 15% khối lượng tính theo tổng khối lượng chất xúc tác, và magiê oxit ở hàm lượng từ khoảng 0,1% khối lượng đến 15% khối lượng tính theo tổng khối lượng chất xúc tác.

15. Chất xúc tác để sử dụng trong quá trình khử hydro bao gồm:

chất mang; crom oxit ở hàm lượng từ khoảng 10% khối lượng tới khoảng 30% khối lượng tính theo tổng khối lượng chất xúc tác đã bao gồm crom oxit; và các oxit của kim

loại kiềm bao gồm về cơ bản là natri oxit và kali oxit làm các chất hoạt hóa, trong đó natri oxit ở hàm lượng từ khoảng 0,1% khối lượng tới khoảng 2% khối lượng tính theo tổng khối lượng chất xúc tác và kali oxit ở hàm lượng từ khoảng 0,1% khối lượng tới khoảng 5% khối lượng tính theo tổng khối lượng chất xúc tác.

16. Chất xúc tác để sử dụng trong quá trình khử hydro bao gồm:

chất mang; crom oxit ở hàm lượng từ khoảng 10% khối lượng tới khoảng 30% khối lượng tính theo tổng khối lượng chất xúc tác đã bao gồm crom oxit; các oxit của kim loại kiềm bao gồm về cơ bản là natri oxit và kali oxit làm các chất hoạt hóa, trong đó natri oxit ở hàm lượng từ khoảng 0,1% khối lượng tới khoảng 2% khối lượng tính theo tổng khối lượng chất xúc tác và kali oxit ở hàm lượng từ khoảng 0,1% khối lượng tới khoảng 5% khối lượng tính theo tổng khối lượng chất xúc tác và ziriconi oxit làm chất hoạt hóa ở hàm lượng từ khoảng 0,1% khối lượng đến khoảng 15% khối lượng tính theo tổng khối lượng chất xúc tác đã bao gồm ziriconi oxit.

17. Quy trình tạo chất xúc tác để khử hydro hóa, quy trình này bao gồm các bước:

trộn và tạo hình hợp chất chứa alumin để tạo thành chất mang được tạo hình,

kết hợp chất mang được tạo hình và các hợp chất bao gồm hợp chất chứa crom và các hợp chất chứa kim loại kiềm bao gồm về cơ bản là hợp chất chứa natri và hợp chất chứa kali, để tạo ra vật liệu tiền chất, và

gia nhiệt vật liệu tiền chất để tạo thành chất xúc tác khử hydro.

18. Quy trình tạo ra chất xúc tác khử hydro bao gồm bước ;

trộn alumin với các hợp chất bao gồm các hợp chất chứa crom và các hợp chất chứa kim loại kiềm, bao gồm về cơ bản là các hợp chất chứa natri và kali, để tạo thành vật liệu tiền chất, và

xử lý nhiệt vật liệu tiền chất để tạo thành chất xúc tác khử hydro.