



(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)



1-0027032

(51)⁷ C07C 5/27; B01J 29/70; B01J 29/78; (13) B
C10G 45/64; C10G 45/62; B01J 29/076;
C01B 39/48

(21) 1-2014-03483

(22) 29/03/2013

(86) PCT/JP2013/059660 29/03/2013

(87) WO 2013/147219 A1 03/10/2013

(30) 2012-082501 30/03/2012 JP

(45) 25/01/2021 394

(43) 26/01/2015 322A

(73) JX NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION (JP)

6-3, Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8162 Japan

(72) NAGAYASU Yoshiyuki (JP); HAYASAKA Kazuaki (JP); IWAMA Marie (JP).

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

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT CHẤT XÚC TÁC HYĐRO ĐỒNG PHÂN HÓA VÀ
PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT DẦU NỀN BÔI TRƠN

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất chất xúc tác hydro đồng phân hóa bao gồm: bước thứ nhất là chuẩn bị chất xúc tác cần được xử lý mà chứa nền mang có cấu trúc lỗ một chiều bao gồm vòng 10 cạnh và ít nhất một kim loại được chọn từ nhóm chỉ gồm: các kim loại nhóm 8 đến nhóm 10 của Bảng hệ thống tuần hoàn, Mo và W, được mang trên chất xúc tác hydro đồng phân hóa; và bước thứ hai là sản xuất chất xúc tác hydro đồng phân hóa có hàm lượng cacbon nằm trong khoảng từ 0,4% đến 2,5% trọng lượng bằng cách cho chất xúc tác cần xử lý được xử lý cốc hóa nhờ hợp chất chứa cacbon. Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến phương pháp sản xuất dầu nền bôi trơn nhờ chất xúc tác nêu trên.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chất xúc tác hydro đồng phân hóa và phương pháp sản xuất nó. Ngoài ra, sáng chế cũng đề cập đến phương pháp sản xuất dầu nền bôi trơn sử dụng chất xúc tác hydro đồng phân hóa.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong số các sản phẩm dầu mỏ, ví dụ, chất bôi trơn, dầu gazoin nhẹ, nhiên liệu phản lực và các sản phẩm tương tự là các sản phẩm trong đó tính chảy nguội được cho là quan trọng. Do đó, các thành phần sáp, như parafin mạch thẳng mà có thể làm giảm tính lỏng ở nhiệt độ thấp, và isoparafin mà có một vài nhánh, cần phải được loại bỏ hoàn toàn hoặc một phần khỏi dầu nền được dùng trong các sản phẩm như vậy, hoặc các thành phần sáp như vậy cần phải được chuyển hóa thành các thành phần không phải là các thành phần sáp. Trong những năm gần đây, các hydrocacbon được sản xuất bằng quy trình tổng hợp Fischer Tropsch (dưới đây, được gọi đơn giản là “dầu tổng hợp FT”) đã được quan tâm chú ý làm nguyên liệu dùng trong quá trình sản xuất các chất bôi trơn hoặc các nhiên liệu do dầu tổng hợp FT không chứa chất gây ô nhiễm môi trường, như các hợp chất của lưu huỳnh, tuy nhiên, các hydrocacbon như vậy chứa một lượng lớn các thành phần sáp.

Về kỹ thuật khử sáp để loại bỏ các thành phần sáp khỏi dầu hydrocacbon, đã biết phương pháp chiết các thành phần sáp bằng dung môi, như propan lỏng hoặc metyl etyl keton (MEK). Tuy nhiên, ngoài việc cần đến chi phí cao, các vấn đề sau có thể nảy sinh trong phương pháp này, đó là loại nguyên liệu có thể sử dụng được bị giới hạn, và sản lượng bị giới hạn bởi loại nguyên liệu này.

Mặt khác, về kỹ thuật khử sáp để chuyển hóa các thành phần sáp chứa trong dầu hydrocacbon thành các thành phần không sáp, đã biết kỹ thuật khử sáp

bằng xúc tác chẳng hạn, trong đó dầu hydrocacbon được tiếp xúc với với chất xúc tác đã biết như chất xúc tác hai chức năng, mà có chức năng hydro hóa-khử hydro hóa và chức năng đồng phân hóa, trong sự có mặt của hydro để đồng phân hóa parafin mạch thẳng có trong hydrocacbon thành isoparafin. Về chất xúc tác hai chức năng được dùng trong quá trình khử sáp bằng xúc tác, đã biết chất xúc tác chứa các rây phân tử bao gồm các axit rắn, đặc biệt là các zeolit, và các kim loại nhóm 8 đến nhóm 10 hoặc nhóm 6 của Bảng hệ thống tuần hoàn, và cụ thể, đã biết chất xúc tác trong đó kim loại nêu trên được mang trên rây phân tử.

Việc khử sáp bằng xúc tác có tác dụng như phương pháp để cải thiện tính lỏng ở nhiệt độ thấp của dầu hydrocacbon, và nhất thiết phải đạt được mức độ chuyển hóa các parafin mạch thẳng đủ cao để tạo ra phân cắt có khả năng làm dầu nền bôi trơn và dầu nền để sản xuất nhiên liệu. Tuy nhiên, chất xúc tác nêu trên được dùng trong quá trình khử sáp bằng xúc tác có chức năng cracking hydrocacbon ngoài chức năng đồng phân hóa, và do đó, trong quá trình khử sáp bằng xúc tác dầu hydrocacbon, sự giảm nhẹ dầu hydrocacbon có thể phát triển khi mức độ chuyển hóa của các parafin mạch thẳng tăng, mà khiến cho khó tạo ra một cách hiệu quả phân cắt mong muốn. Cụ thể, trong quá trình sản xuất dầu nền bôi trơn chất lượng cao mà cần có chỉ số độ nhớt cao và điểm chảy thấp, sẽ rất khó để tạo ra một cách kinh tế phân cắt thu được bằng cách khử sáp bằng xúc tác dầu hydrocacbon, và do đó, các dầu nền tổng hợp, như các poly- α -olefin, thường được dùng trong lĩnh vực có liên quan.

Tuy nhiên, trong những năm gần đây, trong lĩnh vực sản xuất dầu nền bôi trơn và dầu nền để sản xuất nhiên liệu, cụ thể là trong lĩnh vực sản xuất dầu nền bôi trơn, việc sản xuất dầu nền nhóm II, nhóm III và nhóm III+, mà được phân loại như các cấp của các chất bôi trơn được quy định bởi American Petroleum Institute (API), sử dụng phương pháp xử lý hydro càng ngày càng phổ biến. Trong một số trường hợp này, để thu được phân cắt isoparafin mong muốn từ dầu hydrocacbon bao gồm các thành phần sáp với hiệu suất cao, cần có chất xúc tác có hoạt tính cracking bị ức chế và hoạt tính phản ứng đồng phân hóa cao đối

với các hydrocacbon, tức là, chất xúc tác hydro đồng phân hóa có độ chọn lọc sự đồng phân hóa tuyệt vời.

Các nỗ lực đã được tiến hành để cải thiện độ chọn lọc sự đồng phân hóa của chất xúc tác được dùng trong quá trình khử sáp bằng xúc tác. Ví dụ, tài liệu sáng chế 1 dưới đây bộc lộ phương pháp sản xuất chất bôi trơn đã được khử sáp, trong đó nguyên liệu hydrocacbon mạch thẳng hoặc nguyên liệu hydrocacbon có một vài nhánh có 10 nguyên tử cacbon hoặc lớn hơn được cho tiếp xúc, dưới điều kiện đồng phân hóa, với chất xúc tác bao gồm các rây phân tử chứa các kim loại nhóm 8 của Bảng hệ thống tuần hoàn và có cấu trúc lỗ một chiều có kích thước trung bình, kích thước của mầm tinh thể của nó không lớn hơn $0,5\mu\text{m}$, tức là, các rây phân tử như ZSM-22, ZSM-23, ZSM-48 và các rây phân tử tương tự.

Lưu ý rằng, zeolit tạo thành chất xúc tác hydro đồng phân hóa được sản xuất bằng cách tổng hợp thủy nhiệt với sự có mặt của hợp chất hữu cơ đã biết làm “chất tạo cấu trúc hữu cơ”, mà thường chứa nhóm amino, nhóm amoni và các nhóm tương tự, để xây dựng kết cấu lỗ định trước. Zeolit tổng hợp được được nung tại nhiệt độ 550°C hoặc lớn hơn, ví dụ, trong môi trường chứa oxy phân tử để loại bỏ các chất tạo cấu trúc hữu cơ chứa trong đó, như được đề cập ở đoạn cuối cùng của “Item 2.1. Materials”, trang 453 của tài liệu phi sáng chế 1 dưới đây. Thông thường, zeolit đã được nung sau đó được trao đổi ion để trở thành zeolit loại amoni trong dung dịch nước chứa các ion amoni, ví dụ, như được mô tả trong “Item 2.3. Catalytic experiments”, trang 453 của tài liệu phi sáng chế 1 dưới đây. Zeolit đã được trao đổi ion còn mang các thành phần kim loại nhóm 8 đến nhóm 10 của Bảng hệ thống tuần hoàn. Zeolit mang thành phần kim loại như vậy sau đó được nạp vào thiết bị phản ứng sau khi được sấy và trải qua các bước như ép đùn, và bước tương tự nếu cần, và thường được nung tại nhiệt độ khoảng 400°C trong môi trường chứa oxy phân tử, và tiếp tục được khử tại cùng nhiệt độ bằng hydro và các chất tương tự; do đó hoạt tính xúc tác của chất xúc tác hai chức năng bị giảm.

Trong phương pháp được bộc lộ gần đây, để cải thiện hơn độ chọn lọc sự đồng phân hóa của chất xúc tác hydro đồng phân hóa, zeolit được tổng hợp bằng thủy nhiệt được trao đổi ion ở trạng thái trong đó các chất tạo cấu trúc hữu cơ được chứa, thay vì phải nung zeolit như vậy tại nhiệt độ cao nêu trên, để tạo ra chất xúc tác hydro đồng phân hóa trên cơ sở zeolit đã được trao đổi ion (ví dụ, xem tài liệu sáng chế 2 dưới đây).

Danh mục tài liệu trích dẫn

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: Patent Mỹ số 5,282,958

Tài liệu sáng chế 2: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số 2010-155187.

Tài liệu phi sáng chế

Tài liệu phi sáng chế 1 : J. A. Martens et al., J. Catal. 239 (2006), trang 451.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề kỹ thuật

Nếu độ chọn lọc sự đồng phân hóa của chất xúc tác hydro đồng phân hóa có thể được gia tăng hơn nữa, các hydrocacbon hữu ích, như dầu nền bôi trơn, có thể được tạo ra một cách có hiệu quả hơn.

Theo các trường hợp này, mục đích của sáng chế là đề xuất chất xúc tác hydro đồng phân hóa có độ chọn lọc sự đồng phân hóa cao và phương pháp sản xuất nó; phương pháp để khử sáp dầu hydrocacbon sử dụng chất xúc tác hydro đồng phân hóa; phương pháp sản xuất hydrocacbon; và phương pháp sản xuất dầu nền bôi trơn.

Cách thức giải quyết vấn đề

Phương pháp sản xuất chất xúc tác hydro đồng phân hóa theo sáng chế,

khác biệt ở chỗ, bao gồm: bước thứ nhất là chuẩn bị chất xúc tác cần được xử lý, mà chứa nền mang có cấu trúc lỗ một chiều bao gồm vòng 10 cạnh và ít nhất một kim loại được chọn từ nhóm chỉ gồm: các kim loại nhóm 8 đến nhóm 10 của Bảng hệ thống tuần hoàn, Mo và W, được mang trên chất xúc tác hydro đồng phân hóa; và bước thứ hai là sản xuất chất xúc tác hydro đồng phân hóa có hàm lượng cacbon nằm trong khoảng từ 0,4% đến 2,5% trọng lượng bằng cách cho chất xúc tác cần xử lý được xử lý cốc hóa bằng hợp chất chứa cacbon.

Dưới đây, hàm lượng cacbon của chất xúc tác hydro đồng phân hóa được tính bằng cách phân tích chất xúc tác theo phương pháp hấp thụ tia hồng ngoại-đốt trong luồng khí oxy. Cụ thể hơn, chất xúc tác được đốt trong luồng khí oxy bằng thiết bị phân tích cacbon/lưu huỳnh (chẳng hạn, EMIA-920V được sản xuất bởi HORIBA, Ltd.) và hàm lượng cacbon được xác định bằng phương pháp hấp thụ tia hồng ngoại.

Với phương pháp sản xuất chất xúc tác hydro đồng phân hóa theo sáng chế bao gồm các bước nêu trên, chất xúc tác hydro đồng phân hóa có độ chọn lọc sự đồng phân hóa cao có thể được tạo ra.

Các tác giả sáng chế cho rằng hiệu quả nêu trên có thể đạt được nhờ các lý do dưới đây. Các tác giả sáng chế cho rằng một số lỗ hổng của zeolit bị bịt kín do việc xử lý cốc hóa riêng; do đó phản ứng cracking bị ức chế, và kết quả là, chất xúc tác có độ chọn lọc sự đồng phân hóa cải thiện được tạo ra.

Ở bước thứ hai, tốt hơn nếu tạo ra chất xúc tác hydro đồng phân hóa mà thể tích của các lỗ hổng tế vi trên khối lượng đơn vị của chất xúc tác nằm trong khoảng từ 0,02 đến 0,11 cm³/g và thể tích của các lỗ hổng tế vi trên khối lượng đơn vị của zeolit chứa trong chất xúc tác nằm trong khoảng từ 0,04 đến 0,12 cm³/g.

Dưới đây, thể tích của các lỗ hổng tế vi trên khối lượng đơn vị của chất xúc tác hydro đồng phân hóa được tính theo phương pháp đã biết như phương pháp đo sự hấp phụ nitơ. Cụ thể hơn, đối với chất xúc tác, thể tích của các lỗ

hồng tế vi trên khối lượng đơn vị của nó được tính bằng cách phân tích đường đẳng nhiệt hấp phụ và nhả hấp phụ vật lý nitơ được đo tại nhiệt độ nitơ lỏng (-196°C), tức là, bằng cách phân tích đường đẳng nhiệt hấp phụ nitơ được đo tại nhiệt độ nitơ lỏng (-196°C) theo phương pháp đồ thị t (t-plot method). Hơn nữa, thể tích của các lỗ hồng tế vi trên khối lượng đơn vị của zeolit chứa trong chất xúc tác được tính theo phương pháp đo sự hấp phụ nitơ nêu trên.

Dưới đây, “lỗ hồng tế vi” dùng để chỉ “lỗ hồng có đường kính 2nm hoặc nhỏ hơn” như được định nghĩa bởi International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC).

Sáng chế có các bước nêu trên có thể tạo ra chất xúc tác hydro đồng phân hóa với độ chọn lọc sự đồng phân hóa cao hơn nữa. Các tác giả sáng chế cho rằng hiệu quả nêu trên có thể đạt được nhờ các lý do dưới đây. Các tác giả sáng chế cho rằng một số lỗ hồng của zeolit bị bịt kín do việc xử lý cốc hóa riêng; do đó phản ứng cracking bị ức chế, và kết quả là, chất xúc tác có độ chọn lọc sự đồng phân hóa cải thiện được tạo ra. Nếu thể tích của các lỗ hồng tế vi trên khối lượng đơn vị của zeolit chứa trong chất xúc tác lớn hơn giá trị giới hạn trên, chất phản ứng được khuếch tán đủ vào trong các lỗ hồng tế vi, và phản ứng cracking được cho là dễ dàng phát triển trong các lỗ hồng tế vi này, và mặt khác, nếu thể tích của các lỗ hồng tế vi trên khối lượng đơn vị của zeolit chứa trong chất xúc tác nhỏ hơn giá trị giới hạn dưới, quá nhiều cốc có thể bám dính vào bên trong các lỗ hồng tế vi của zeolit, mà được cho là làm ức chế sự phát triển của phản ứng đồng phân hóa.

Để đạt được độ chọn lọc sự đồng phân hóa cao trong phản ứng hydro đồng phân hóa các parafin mạch thẳng, tốt hơn nếu zeolit ít nhất là một zeolit được lựa chọn từ nhóm chỉ gồm: zeolit ZSM-22; zeolit ZSM-23; zeolit SSZ-32; và zeolit ZSM-48.

Sáng chế có khả năng tạo ra chất xúc tác hydro đồng phân hóa được sản xuất theo phương pháp sản xuất chất xúc tác hydro đồng phân hóa theo sáng chế.

Sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất dầu nền bôi trơn, khác biệt ở chỗ, dầu hydrocacbon chứa các parafin mạch thẳng có 10 nguyên tử cacbon hoặc lớn hơn được cho tiếp xúc với chất xúc tác hydro đồng phân hóa theo phương án của sáng chế với sự có mặt của hydro.

Theo phương pháp sản xuất dầu nền bôi trơn theo sáng chế, các hydrocacbon thích hợp làm dầu nền bôi trơn có thể được tạo ra với hiệu suất cao bằng cách xử lý hydro nguyên liệu hydrocacbon bằng chất xúc tác hydro đồng phân hóa theo sáng chế dưới các điều kiện nêu trên.

Trong phương pháp sản xuất dầu nền bôi trơn theo sáng chế, tốt hơn nếu chất xúc tác hydro đồng phân hóa được sản xuất bằng cách cho chất xúc tác cần xử lý được xử lý cốc hóa tại nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ phản ứng để hydro đồng phân hóa nguyên liệu hydrocacbon bằng cách sử dụng nguyên liệu hydrocacbon này làm hợp chất chứa cacbon.

Trong phương pháp sản xuất dầu nền bôi trơn theo sáng chế, nguyên liệu hydrocacbon có thể còn được tinh luyện bằng hydro và được chưng luyện chân không sau khi nguyên liệu hydrocacbon được cho tiếp xúc với chất xúc tác hydro đồng phân hóa.

Tốt hơn nếu nguyên liệu hydrocacbon ít nhất là một nguyên liệu được chọn từ nhóm chỉ gồm: các cặn chưng cất ở áp suất khí quyển; các cặn chưng cất chân không; dầu gazoin chân không; sáp mềm; và sáp tổng hợp Fischer Tropsch.

Hiệu quả của sáng chế

Theo sáng chế, chất xúc tác hydro đồng phân hóa có độ chọn lọc sự đồng phân hóa cao và phương pháp sản xuất nó, và phương pháp sản xuất dầu nền bôi trơn sử dụng chất xúc tác hydro đồng phân hóa có thể được tạo ra.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

FIG.1 là đồ thị minh họa sự phân bố của số nguyên tử cacbon của sáp

nguyên liệu.

Mô tả chi tiết sáng chế

Chất xúc tác hydro đồng phân hóa

Các đặc trưng của chất xúc tác hydro đồng phân hóa theo sáng chế bị giảm do việc sản xuất nó bằng phương pháp cụ thể. Ở phần mô tả dưới đây, chất xúc tác hydro đồng phân hóa theo sáng chế sẽ được mô tả theo phương án được ưu tiên để sản xuất nó.

Phương pháp sản xuất chất xúc tác hydro đồng phân hóa theo phương án của sáng chế bao gồm: bước thứ nhất chuẩn bị chất xúc tác cần được xử lý, mà chứa nền mang có cấu trúc cấu trúc lỗ một chiều bao gồm vòng 10 cạnh và ít nhất một kim loại được chọn từ nhóm chỉ gồm: các kim loại nhóm 8 đến nhóm 10 của Bảng hệ thống tuần hoàn, Mo, và W được mang trên chất xúc tác hydro đồng phân hóa; và bước thứ hai sản xuất chất xúc tác hydro đồng phân hóa có hàm lượng cacbon nằm trong khoảng từ 0,4 đến 2,5% trọng lượng bằng cách cho chất xúc tác cần xử lý được xử lý cốc hóa bằng hợp chất chứa cacbon.

Hàm lượng cacbon của chất xúc tác hydro đồng phân hóa được tính bằng cách phân tích chất xúc tác hydro đồng phân hóa theo phương pháp hấp thụ tia hồng ngoại-đốt trong luồng khí oxy. Cụ thể hơn, chất xúc tác được đốt trong luồng khí oxy bằng thiết bị phân tích cacbon/lưu huỳnh (chẳng hạn, EMIA-920V được sản xuất bởi HORIBA, Ltd.) và hàm lượng cacbon được xác định bằng phương pháp hấp thụ tia hồng ngoại.

Theo phương án này, ở bước thứ hai, tốt hơn nếu tạo ra chất xúc tác hydro đồng phân hóa mà thể tích của các lỗ hồng tế vi trên khối lượng đơn vị của chất xúc tác nằm trong khoảng từ 0,02 đến 0,11 cm³/g và thể tích của các lỗ hồng tế vi trên khối lượng đơn vị của zeolit chứa trong chất xúc tác nằm trong khoảng từ 0,04 đến 0,12 cm³/g.

Thể tích của các lỗ hồng tế vi trên khối lượng đơn vị của chất xúc tác

hydro đồng phân hóa được tính theo phương pháp đã biết như phương pháp đo sự hấp phụ nitơ. Cụ thể hơn, đối với chất xúc tác, thể tích của các lỗ hổng tế vi trên khối lượng đơn vị của nó được tính bằng cách phân tích đường đẳng nhiệt hấp phụ và nhả hấp phụ vật lý nitơ được đo tại nhiệt độ nitơ lỏng (-196°C), tức là, bằng cách phân tích đường đẳng nhiệt hấp phụ nitơ được đo tại nhiệt độ nitơ lỏng (-196°C) theo phương pháp đồ thị t. Hơn nữa, thể tích của các lỗ hổng tế vi trên khối lượng đơn vị của zeolit chứa trong chất xúc tác được tính theo phương pháp đo sự hấp phụ nitơ nêu trên.

Thể tích của các lỗ hổng tế vi trên khối lượng đơn vị của zeolit chứa trong chất xúc tác V_Z có thể được tính theo biểu thức dưới đây nếu chất kết dính không chứa thể tích của các lỗ hổng tế vi:

$$V_Z = V_c/M_z \times 100$$

trong đó V_c là giá trị của thể tích của các lỗ hổng tế vi trên khối lượng đơn vị của chất xúc tác hydro đồng phân hóa, và M_z là tỷ lệ của hàm lượng (% trọng lượng) zeolit chứa trong chất xúc tác.

Để đạt được đồng thời hoạt tính đồng phân hóa cao và hoạt tính cracking bị ức chế của các parafin mạch thẳng trong phản ứng hydro đồng phân hóa, zeolit chứa trong chất xúc tác cần được xử lý theo sáng chế có cấu trúc cấu trúc lỗ một chiều bao gồm vòng 10 cạnh. Các ví dụ về các zeolit như vậy bao gồm AEL, EUO, FER, HEU, MEL, MFI, NES, TON, MTT, WEI,*MRE, và SSZ-32. Lưu ý rằng mỗi từ gồm ba chữ cái nêu trên dùng để chỉ mã cấu trúc khung được định nghĩa bởi Structure Commission of International Zeolite Association (IZA) dùng cho mỗi zeolit loại rây phân tử đã được phân loại. Ngoài ra, các zeolit có cấu trúc liên kết giống nhau hoàn toàn được ấn định bởi mã giống nhau.

Đối với zeolit, xét về hoạt tính đồng phân hóa cao và hoạt tính cracking thấp, các zeolit có cấu trúc TON và cấu trúc MTT, zeolit ZSM-48, mà là zeolit có cấu trúc *MRE, và zeolit SSZ-32 được ưu tiên trong số các zeolit có cấu trúc cấu trúc lỗ một chiều bao gồm vòng 10 cạnh. Đối với zeolit có cấu trúc TON,

zeolit ZSM-22 được ưu tiên hơn; và đối với zeolit có cấu trúc MTT, zeolit ZSM-23 được ưu tiên hơn.

Chất xúc tác cần được xử lý theo sáng chế chứa ít nhất một kim loại được chọn từ nhóm chỉ gồm: các kim loại nhóm 8 đến nhóm 10 của Bảng hệ thống tuần hoàn, Mo, và W. Các ví dụ về nhóm gồm 8, nhóm gồm 9, và nhóm gồm 10 kim loại của Bảng hệ thống tuần hoàn bao gồm các kim loại quý, như platin, paladi, rodi, ruteni, iridi, và osmi, hoặc coban, niken, và sắt; và platin, paladi, niken, và coban được ưu tiên; và platin và paladi được ưu tiên hơn. Còn tốt hơn nếu sử dụng các kim loại nêu trên dưới dạng hỗn hợp gồm hai hoặc nhiều hơn hai kim loại trong số chúng, và các ví dụ về các hỗn hợp được ưu tiên trong trường hợp này bao gồm: hỗn hợp platin/paladi; hỗn hợp coban/molypden; hỗn hợp niken/molypden; hỗn hợp niken/coban/molypden; hỗn hợp niken/vonfram, và hỗn hợp tương tự, và hỗn hợp platin/paladi được ưu tiên hơn. Xét về hoạt tính, độ chọn lọc sự đồng phân hóa, và độ bền của hoạt tính của chất xúc tác cần được xử lý theo sáng chế, tốt hơn nếu chất xúc tác cần được xử lý chứa platin và/hoặc paladi.

Thuật ngữ “hệ thống tuần hoàn” dùng để chỉ Bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố loại bảng dài được quy định bởi International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC).

Trong chất xúc tác cần được xử lý theo sáng chế, hàm lượng của các kim loại được mang bởi nền mang chứa zeolit có cấu trúc cấu trúc lỗ một chiều bao gồm vòng 10 cạnh tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,001 đến 20% trọng lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,001 đến 5% trọng lượng, trên cơ sở trọng lượng của nền mang. Nếu hàm lượng của kim loại được mang nhỏ hơn 0,001% trọng lượng, sẽ khó làm giảm chức năng hydro hoá/khử hydro hoá định trước đối với chất xúc tác. Mặt khác, nếu hàm lượng của kim loại được mang lớn hơn 20% trọng lượng, hàm lượng này không thích hợp vì hiện tượng giảm nhẹ có thể dễ dàng phát triển do sự cracking hydrocacbon trên kim loại hoạt động, và kết

quả, sản lượng của phần cất cần được tạo ra có xu hướng giảm, và hơn nữa, chi phí đối với chất xúc tác có thể tăng lên.

Ngoài ra, nếu chất xúc tác hydro đồng phân hóa theo phương án của sáng chế được dùng cho quá trình hydro đồng phân hoá nguyên liệu hydrocarbon chứa một lượng lớn các hợp chất chứa lưu huỳnh và/hoặc các hợp chất chứa nitơ, xét về độ bền của hoạt độ xúc tác, tốt hơn nếu kim loại hoạt động bao gồm: hỗn hợp niken/coban; hỗn hợp niken/molypden; hỗn hợp coban/molypden; hỗn hợp niken/molypden/coban; hỗn hợp niken/vonfram/coban, và hỗn hợp tương tự. Hàm lượng của các kim loại nêu trên được mang trong nền mang tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,001 đến 50% trọng lượng, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,01 đến 30% trọng lượng, trên cơ sở trọng lượng của nền mang.

Tốt hơn nếu nền mang chất xúc tác cần được xử lý chứa oxit vô cơ làm chất kết dính. Về oxit vô cơ, ít nhất một oxit vô cơ được chọn từ nhóm chỉ gồm: nhôm oxit; silic oxit; titan oxit; bo oxit; ziricon oxit; magie oxit; xeri (IV) oxit; kẽm oxit; phospho oxit; và oxit phức hợp mà là oxit kết hợp của hai hoặc nhiều oxit nêu trên, được sử dụng. Để cải thiện độ chọn lọc sự đồng phân hóa chất xúc tác hydro đồng phân hóa, silic oxit và nhôm oxit được ưu tiên trong số chúng, và nhôm oxit được ưu tiên hơn. Ngoài ra, “oxit phức hợp mà là oxit kết hợp của hai hoặc nhiều oxit nêu trên” là oxit phức hợp bao gồm ít nhất hai trong số nhôm oxit, silic oxit, titan oxit, bo oxit, ziricon oxit, magie oxit, xeri (IV) oxit, kẽm oxit, và phospho oxit, và oxit phức hợp có nhôm oxit chứa thành phần nhôm oxit chiếm 50% trọng lượng trên cơ sở oxit phức hợp làm thành phần chính của nó được ưu tiên; và nhôm oxit-silic oxit đặc biệt được ưu tiên hơn.

Đối với nền mang chất xúc tác cần được xử lý, tốt hơn nếu tỷ lệ kết hợp giữa zeolit có cấu trúc cấu trúc lỗ một chiều bao gồm vòng 10 cạnh và oxit vô cơ là 10:90 đến 90:10, và tốt hơn nữa là 30:70 đến 85:15, là tỷ lệ của zeolit với oxit vô cơ. Nếu tỷ lệ này nhỏ hơn 10:90, tỷ lệ này là không thích hợp vì hoạt độ của chất xúc tác hydro đồng phân hóa có xu hướng trở nên không đủ cao trong

trường hợp này. Mặt khác, nếu tỷ lệ này cao hơn 90:10, tỷ lệ này là không thích hợp vì độ bền cơ học của nền mang được tạo ra bằng cách ép đùn và nung hỗn hợp này có xu hướng trở nên không đủ cao trong trường hợp này.

Phương pháp để kết hợp oxit vô cơ với zeolit có cấu trúc cầu trúc lỗ một chiều bao gồm vòng 10 cạnh không chỉ giới hạn ở phương pháp cụ thể, và có thể sử dụng phương pháp thông thường, trong đó chất lỏng nhớt được tạo ra bằng cách bổ sung chất lỏng, như lượng nước thích hợp, vào bột zeolit có cấu trúc cầu trúc lỗ một chiều bao gồm vòng 10 cạnh và oxit vô cơ, và chất lỏng nhớt tạo thành được nhào bằng máy nhào và máy tương tự.

Hỗn hợp chứa zeolit có cấu trúc cầu trúc lỗ một chiều bao gồm vòng 10 cạnh và oxit vô cơ hoặc chất lỏng nhớt chứa hỗn hợp được ép đùn bằng phương pháp như ép đùn, và sau đó tốt hơn là được sấy, được khử thành khối ép đùn dạng hạt. Hình dạng của khối ép đùn không bị giới hạn một cách cụ thể, và các ví dụ về hình dạng của khối ép đùn bao gồm hình trụ, dạng hình viên, hình cầu, hình trụ biến dạng có mặt cắt ngang hình ba lá hoặc bốn lá, và hình tương tự. Kích thước của khối ép đùn không bị giới hạn một cách cụ thể, và xét về tính dễ xử lý khối ép đùn và mật độ lèn chặt của khối ép đùn này trong thiết bị phản ứng, tốt hơn nếu khối ép đùn có trục lớn nằm trong khoảng từ 1 đến 30 mm và trục nhỏ nằm trong khoảng từ 1 đến 20mm.

Phương pháp để mang kim loại trên nền mang chất xúc tác cần được xử lý không chỉ giới hạn ở phương pháp cụ thể, và phương pháp đã biết thường được ứng dụng trong việc sản xuất chất xúc tác hydro đồng phân hóa có thể được sử dụng. Trong các trường hợp thông thường, ưu tiên sử dụng phương pháp trong đó dung dịch chứa muối của kim loại hoạt động được tẩm vào trong nền mang chất xúc tác. Ngoài ra, phương pháp cân bằng hấp phụ, phương pháp nhồi lỗ hồng, phương pháp Incipient Wetness được ưu tiên sử dụng. Ví dụ, phương pháp nhồi lỗ hồng là phương pháp trong đó thể tích của các lỗ hồng tế vi chứa trong nền mang được đo trước và dung dịch muối kim loại có thể tích giống như

thể tích của các lỗ hổng tế vi được tắm, và trong phương pháp này, phương pháp tắm không chỉ giới hạn ở phương pháp cụ thể, và việc tắm có thể được tiến hành theo phương pháp thích hợp theo hàm lượng của các kim loại được mang và các tính chất vật lý của nền mang chất xúc tác.

Tốt hơn nếu chất xúc tác cần được xử lý theo sáng chế là chất xúc tác mà đã được khử tốt hơn là sau khi được nạp vào thiết bị phản ứng mà việc xử lý cốc hoá được tiến hành trong đó. Cụ thể hơn, tốt hơn nếu chất xúc tác cần được xử lý theo sáng chế là chất xúc tác mà đã được khử trong 0,5 đến 5 giờ trong môi trường chứa hydro phân tử, tốt hơn là trong dòng khí hydro, tốt hơn là tại nhiệt độ nằm trong khoảng từ 250 đến 500°C, tốt hơn nữa là tại nhiệt độ nằm trong khoảng từ 300 đến 400°C. Bằng cách thực hiện các bước nêu trên, hoạt độ cao ở quá trình khử sáp của nguyên liệu hydrocacbon có thể chắc chắn bị giảm hơn đối với chất xúc tác.

Các ví dụ về hợp chất chứa cacbon được dùng trong quá trình xử lý cốc hoá bao gồm: dung môi hữu cơ nhẹ không chứa thành phần oxy hoặc lưu huỳnh; và dầu hydrocacbon chứa các parafin mạch thẳng có 10 nguyên tử cacbon hoặc lớn hơn. Đối với dầu hydrocacbon, dầu hydrocacbon chứa các parafin mạch thẳng có 15 nguyên tử cacbon hoặc lớn hơn được ưu tiên. Cụ thể hơn, các ví dụ về dầu hydrocacbon bao gồm: các phần cất tương đối nhẹ, như dầu hoá và các nhiên liệu phản lực; và các nguyên liệu có điểm sôi cao, như: các phần chiết nhiên liệu hoặc các phần chiết parafin thu được từ loại bất kỳ trong số các dầu thô, các cặn chưng cất ở áp suất khí quyển, các cặn trong tháp cất chân không, các cặn chưng cất chân không, các nguyên liệu tuần hoàn, các dầu thô tổng hợp (chẳng hạn, dầu phiến nham, dầu hắc ín, và dầu tương tự), dầu gazoin, dầu gazoin chân không, dầu cặn, và dầu tổng hợp FT; và các dầu nặng khác.

Nếu dung môi rất giàu các thành phần chứa oxy hoặc lưu huỳnh, dung môi như vậy là không thích hợp vì các kim loại hoạt động có thể bị nhiễm độc trong quá trình xử lý cốc hoá, mà có thể rút ngắn tuổi thọ của chất xúc tác.

Theo phương án này, nguyên liệu khử sáp được ưu tiên là hợp chất chứa cacbon, mà được xử lý khử sáp bằng chất xúc tác hydro đồng phân hóa. Nói cách khác, chất xúc tác hydro đồng phân hóa có độ chọn lọc sự đồng phân hóa được cải thiện có thể được tạo ra bằng cách cốc hoá chất xúc tác cần được xử lý được nạp trong thiết bị phản ứng bằng nguyên liệu khử sáp, và việc xử lý khử sáp nguyên liệu khử sáp có thể được tiến hành sau khi xử lý cốc hoá. Tốt hơn nếu sử dụng nguyên liệu khử sáp như vậy làm hợp chất chứa cacbon vì không cần phải thay mới môi trường của hệ thống trong trường hợp này, mà có thể làm giảm chi phí hoạt động. Các ví dụ về nguyên liệu khử sáp bao gồm nguyên liệu hydrocacbon được dùng trong phương pháp sản xuất dầu nền bôi trơn dưới đây.

Tuy nhiên, nếu nguyên liệu khử sáp bao gồm một lượng rất lớn nguyên liệu nặng, sự dạt có thể xảy ra trong thiết bị phản ứng này; kết quả, một phần cốc có thể được sinh ra một cách dễ dàng, và do đó nguyên liệu khử sáp nhẹ được ưu tiên.

Đối với nhiệt độ cốc hoá, nhiệt độ này tốt hơn là nằm trong khoảng từ 300 đến 350°C, tốt hơn nữa là nhiệt độ nằm trong khoảng từ 310 đến 325°C, và còn tốt hơn nữa là nhiệt độ nằm trong khoảng từ 310 đến 315°C. Nếu nhiệt độ cốc hoá cao hơn 350°C, các hydrocacbon thơm được sinh ra; trong trường hợp này, sự cốc hoá quá mức có thể dễ dàng xảy ra, và kết quả, sẽ khó kiểm soát sự bịt kín các lỗ hổng của zeolit. Nếu nhiệt độ cốc hoá thấp hơn 300°C, sự cốc hoá có thể hầu như không xảy ra, và trong trường hợp này, dẫn đến khó đạt được hiệu quả của sáng chế.

Đối với tốc độ tỷ đối hàng giờ của chất lỏng (LHSV) của nguyên liệu khử sáp để xử lý cốc hoá, LHSV tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,05 đến 0,8 giờ⁻¹, LHSV tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,8 giờ⁻¹, và LHSV còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,5 giờ⁻¹. Nếu LHSV thấp hơn 0,05 giờ⁻¹, độ chính xác của phần cứng đo có thể giảm; trong trường hợp này, dẫn đến khó cung cấp một cách ổn định nguyên liệu, và nếu LHSV cao hơn 0,8 giờ⁻¹,

hoạt tính cracking có thể có xu hướng giảm.

Theo phương án này, tốt hơn nếu nhiệt độ cốc hoá thấp hơn nhiệt độ được thiết lập ở bước xử lý khử sáp và tốc độ tỷ đối hàng giờ của chất lỏng đối với nguyên liệu khử sáp được thiết lập ở bước xử lý cốc hoá thấp hơn tốc độ tỷ đối hàng giờ của chất lỏng đối với nguyên liệu khử sáp được thiết lập ở bước xử lý khử sáp.

Đối với áp suất để xử lý cốc hoá, áp suất này tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 20 MPa, và tốt hơn nữa nếu áp suất nằm trong khoảng từ 0,5 đến 15 MPa.

Ngoài ra, theo phương án này, việc xử lý cốc hoá được tiến hành sao cho hàm lượng cacbon của chất xúc tác sẽ nằm trong khoảng từ 0,4 đến 2,5% trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,4 đến 2,0% trọng lượng. Ngoài ra, tốt hơn nếu việc xử lý cốc hoá được tiến hành sao cho thể tích của các lỗ hổng tế vi trên khối lượng đơn vị của chất xúc tác sẽ nằm trong khoảng từ 0,02 đến 0,11 cm³/g và thể tích của các lỗ hổng tế vi trên khối lượng đơn vị của zeolit chứa trong chất xúc tác sẽ nằm trong khoảng từ 0,04 đến 0,12 cm³/g. Do đó, sáng chế có thể đạt được đồng thời các mức độ cao của hoạt độ và độ chọn lọc sự đồng phân hóa của chất xúc tác hydro đồng phân hóa.

Các tác giả sáng chế cho rằng hiệu quả nêu trên có thể đạt được nhờ các lý do sau đây. Các vị trí hoạt hoá sự đồng phân hoá đối với chất xúc tác hydro đồng phân hóa theo phương án của sáng chế được cho là tồn tại ở lân cận miệng của lỗ hổng tế vi. Để thúc đẩy phản ứng đồng phân hóa, cần phải cải thiện hiệu quả tiếp xúc giữa vị trí hoạt hoá sự đồng phân hoá và chất phản ứng; và để đạt được điều này, các zeolit có cấu trúc lỗ một chiều bao gồm vòng 10 cạnh có các lỗ hổng đủ lớn để cho phép chất phản ứng được khuếch tán vào trong các lỗ hổng này được sử dụng. Mặt khác, các vị trí hoạt hoá sự cracking tồn tại đồng đều trên bề mặt ngoài của chất xúc tác và bên trong các lỗ hổng, và nếu các lỗ hổng quá lớn, chất phản ứng có thể khuếch tán đủ vào các lỗ hổng

này; trong trường hợp này, phản ứng cracking có thể được thúc đẩy một cách dễ dàng. Các tác giả sáng chế cho rằng trong quá trình xử lý cốc hoá theo phương án của sáng chế, sự khuếch tán của chất phản ứng bị ức chế do các cốc bám dính bên trong các lỗ hổng với hàm lượng nhỏ, và do đó sự cracking bị ức chế. Tuy nhiên, các tác giả sáng chế cho rằng cũng quan trọng là không để cho lượng cốc quá mức bám dính vào bên trong của các lỗ hổng vì các vị trí hoạt hoá sự đồng phân hoá tồn tại ở lân cận của miệng của các lỗ hổng tế vi. Nếu lượng lớn cốc được cho bám dính vào bên trong của các lỗ hổng, các chất phản ứng không thể khuếch tán được vào trong các lỗ hổng vì các lỗ hổng này bị bịt kín, phản ứng đồng phân hóa có thể không phát triển một cách thích hợp vì các vị trí hoạt hoá bị bao phủ, và kết quả, độ chuyển hoá của các parafin mạch thẳng có thể dẫn đến không đủ cao.

Phương pháp sản xuất dầu nền bôi trơn

Dưới đây, phương pháp sản xuất dầu nền bôi trơn theo sáng chế sẽ được mô tả. Phương pháp sản xuất dầu nền bôi trơn theo phương án của sáng chế bao gồm bước cho nguyên liệu hydrocacbon, mà chứa parafin mạch thẳng có 10 nguyên tử cacbon hoặc lớn hơn, tiếp xúc với chất xúc tác hydro đồng phân hóa theo sáng chế nêu trên, trong sự có mặt của hydro.

Nguyên liệu hydrocacbon (nguyên liệu khử sáp) không chỉ giới hạn ở loại cụ thể nếu nguyên liệu hydrocacbon chứa parafin mạch thẳng có 10 nguyên tử cacbon hoặc lớn hơn, và tốt hơn nếu nguyên liệu hydrocacbon chứa parafin mạch thẳng có 15 nguyên tử cacbon hoặc lớn hơn. Cụ thể hơn, các ví dụ về nguyên liệu hydrocacbon bao gồm các loại dầu khác nhau, như: các phần cất tương đối nhẹ, như dầu hoả và các nhiên liệu phản lực; và các nguyên liệu có điểm sôi cao, như: các phần chiết nhiên liệu hoặc các phần chiết parafin thu được từ loại bất kỳ trong số dầu thô, các cặn chưng cất ở áp suất khí quyển, các cặn trong tháp cất chân không, các cặn chưng cất chân không, các nguyên liệu tuần hoàn, các dầu thô tổng hợp (chẳng hạn, dầu phiến nham, dầu hắc ín, và

tương tự), dầu gazoin, dầu gazoin chân không, dầu cặn, và dầu tổng hợp FT; và dầu nặng khác. Ngoài ra, nguyên liệu hydrocacbon nêu trên có thể chứa các thành phần sáp bao gồm các hydrocacbon naphthenic có nhóm alkyl mạch dài, thẳng hoặc thành phần sáp bao gồm các hydrocacbon thơm làm mạch bên ngoài parafin mạch thẳng.

Đối với nguyên liệu hydrocacbon được dùng theo phương án này, dầu hydrocacbon bao gồm các hydrocacbon có 10 nguyên tử cacbon hoặc lớn hơn có điểm sôi khoảng 180°C hoặc cao hơn đặc biệt được ưu tiên. Dầu hydrocacbon nhẹ hơn nguyên liệu hydrocacbon nêu trên thường hầu như không chứa các thành phần sáp mà ảnh hưởng đến tính chảy ở các điều kiện nhiệt độ thấp, và do đó, sẽ khó đạt được hiệu quả của sáng chế vì sự cần thiết phải thực hiện sự khử sáp là thấp trong trường hợp này.

Mặt khác, đặc biệt có hiệu quả nếu áp dụng sự khử sáp bằng chất xúc tác hydro đồng phân hóa theo sáng chế đối với: nguyên liệu phần cất chứa các thành phần sáp, tức là, nguyên liệu phần cất trung gian bao gồm dầu gazoin, dầu hoả, và các nhiên liệu phản lực; các nguyên liệu dầu bôi trơn; và các dầu đun, và ngoài ra, các phần cất khác mà điểm chảy và độ nhớt cần phải được duy trì trong phạm vi định trước. Các ví dụ về dầu hydrocacbon như vậy bao gồm dầu được xử lý hydro hoặc hydrocracking, như: dầu gazoin, dầu gazoin nặng, dầu gazoin chân không, các cặn chung cất ở áp suất khí quyển, các cặn chung cất chân không, sản phẩm tinh chế dầu bôi trơn, nguyên liệu dầu bôi trơn, dầu bóng, sáp mềm (sáp thô), dầu cặn, sáp khử dầu, sáp parafin, sáp vi tinh thể, vorzalin, dầu tổng hợp, dầu tổng hợp FT, các polyolefin có điểm chảy cao, sáp α -olefin mạch thẳng, và dầu tương tự. Các dầu này có thể được sử dụng riêng rẽ hoặc kết hợp hai hoặc nhiều loại với nhau. Cụ thể, tốt hơn nếu dầu hydrocacbon ít nhất là một nguyên liệu được chọn từ nhóm chỉ gồm: dầu gazoin chân không, dầu gazoin chân không được hydrocracking, các cặn chung cất ở áp suất khí quyển, các cặn chung cất ở áp suất khí quyển được hydrocracking, các cặn chung cất chân không, các cặn chung cất chân không được hydrocracking, sáp mềm, dầu đã

tách parafin, sáp parafin, sáp vi tinh thể, voralin, và sáp tổng hợp Fischer Tropsch, và tốt hơn nữa là ít nhất là một nguyên liệu được chọn từ nhóm chỉ gồm: các cặn chưng cất ở áp suất khí quyển, các cặn chưng cất chân không, dầu gazoin chân không, sáp mềm, và sáp tổng hợp Fischer Tropsch.

Nhiệt độ hydro đồng phân hoá được ưu tiên nằm trong khoảng từ 200 đến 450°C, và tốt hơn nữa nếu nhiệt độ này nằm trong khoảng từ 220 đến 400°C. Nếu nhiệt độ phản ứng thấp hơn 200°C, sự đồng phân hoá các parafin mạch thẳng chứa trong nguyên liệu hydrocacbon, mà là nguyên liệu, có thể không phát triển một cách thích hợp, và kết quả, các thành phần sáp có xu hướng bị khử không đầy đủ hoặc bị loại bỏ. Mặt khác, nếu nhiệt độ phản ứng cao hơn 450°C, sự cracking nguyên liệu hydrocacbon là đáng kể và lượng hydrocacbon thích hợp cho dầu nền bôi trơn tạo ra có xu hướng giảm.

Đối với áp suất cho phản ứng hydro đồng phân hóa, áp suất này tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 20 MPa, và tốt hơn nữa là áp suất nằm trong khoảng từ 0,5 đến 15 MPa. Nếu áp suất phản ứng thấp hơn 0,1 MPa, sự thoái biến của chất xúc tác có thể được thúc đẩy do cốc sinh ra trong quá trình phản ứng. Mặt khác, nếu áp suất phản ứng cao hơn 20 MPa, quy trình kinh tế có thể khó đạt được vì chi phí thiết bị tăng.

Vận tốc thể tích sản phẩm lỏng của nguyên liệu hydrocacbon với chất xúc tác tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,01 đến 100 giờ⁻¹, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 50 giờ⁻¹. Nếu vận tốc thể tích sản phẩm lỏng thấp hơn 0,01 giờ⁻¹, sự cracking nguyên liệu hydrocacbon có thể phát triển quá mức một cách dễ dàng, và do đó hiệu suất sản xuất hydrocacbon thích hợp cho dầu nền bôi trơn cần được tạo ra có thể sẽ giảm. Mặt khác, nếu tốc độ tỷ đối hàng giờ của chất lỏng cao hơn 100 giờ⁻¹, sự phát triển của sự đồng phân hoá các parafin mạch thẳng chứa trong nguyên liệu hydrocacbon có thể bị ức chế, và kết quả, sự khử và sự loại bỏ các thành phần sáp có thể sẽ không thích hợp.

Tỷ lệ nguyên liệu của hydro và nguyên liệu hydrocacbon tốt hơn là nằm

trong khoảng từ 100 đến 1000 Nm³/m³, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 200 đến 800 Nm³/m³. Nếu tỷ lệ nguyên liệu nhỏ hơn 100 Nm³/m³ và nếu nguyên liệu chứa các hợp chất của lưu huỳnh và các hợp chất của nitơ, tính năng xúc tác định trước có thể sẽ khó đạt được vì hydro sulfua và khí amoni sinh ra từ các phản ứng loại lưu huỳnh và loại nitơ xảy ra đồng thời với phản ứng đồng phân hóa có thể bị nhiễm độc do sự hấp phụ các kim loại hoạt động trên chất xúc tác. Mặt khác, nếu tỷ lệ nguyên liệu cao hơn 1000 Nm³/m³, quy trình kinh tế có thể sẽ khó đạt được vì cần đến các thiết bị cấp hydro dung tích lớn.

Độ chuyển hoá parafin mạch thẳng trong phản ứng hydro đồng phân hóa được điều chỉnh một cách thích hợp theo mục đích sử dụng dầu nền bôi trơn cần được tạo ra. Theo phương án này, tốt hơn nếu nguyên liệu hydrocacbon chứa các parafin mạch thẳng có 10 nguyên tử cacbon hoặc lớn hơn được tiếp xúc với chất xúc tác hydro đồng phân hóa theo sáng chế dưới các điều kiện mà nhờ đó độ chuyển hoá của các parafin mạch thẳng được xác định theo biểu thức dưới đây (I) gần như bằng 100% trọng lượng:

Sự chuyển hoá parafin mạch thẳng (%) = $[1 - (\text{Tổng lượng của các parafin mạch thẳng bằng hoặc lớn hơn } C_n \text{ có trong nguyên liệu hydrocacbon được tiếp xúc}) / (\text{Tổng lượng của các parafin mạch thẳng bằng hoặc lớn hơn } C_n \text{ có trong nguyên liệu hydrocacbon chưa được tiếp xúc})] \times 100 \quad \dots (I)$

trong đó C_n là số nguyên tử cacbon nhỏ nhất đối với các parafin mạch thẳng có 10 nguyên tử cacbon hoặc lớn hơn chứa trong nguyên liệu hydrocacbon chưa được tiếp xúc.

Theo phương án này, sự mô tả rằng “độ chuyển hoá... gần như bằng 100% trọng lượng” dùng để chỉ điều kiện trong đó hàm lượng của các parafin mạch thẳng chứa trong nguyên liệu hydrocacbon đã được tiếp xúc bằng 0,1% trọng lượng hoặc thấp hơn.

Nguyên liệu hydrocacbon được dùng trong phương pháp sản xuất dầu nền bôi trơn theo sáng chế không chỉ giới hạn ở loại cụ thể nếu nguyên liệu

hydrocacbon chứa parafin mạch thẳng có 10 nguyên tử cacbon hoặc lớn hơn, và tốt hơn nếu nguyên liệu hydrocacbon này chứa dầu hydrocacbon có điểm sôi ban đầu cao hơn điểm sôi ban đầu của dầu nền bôi trơn cần được tạo ra. Về nguyên liệu nêu trên, các phần cắt có điểm sôi ở áp suất khí quyển cao hơn 360°C, như các phần cắt dầu mỏ, dầu tổng hợp, và sáp tổng hợp là thích hợp; cụ thể hơn, các ví dụ về các nguyên liệu như vậy bao gồm: các cặn chung cắt ở áp suất khí quyển; dầu gazoin nặng; các cặn chung cắt chân không; dầu gazoin chân không; sản phẩm tinh chế dầu bôi trơn; dầu bóng; sáp mềm (sáp thô); dầu cặn; sáp khử dầu; sáp parafin; sáp vi tinh thể; vozalin; dầu tổng hợp; dầu tổng hợp FT; sáp tổng hợp FT; các polyolefin có điểm chảy cao; sáp α -olefin mạch thẳng, nguyên liệu tương tự. Đặc biệt tốt hơn nếu sử dụng các cặn chung cắt ở áp suất khí quyển, dầu gazoin chân không, các cặn chung cắt chân không, sáp mềm, dầu tổng hợp FT, và sáp tổng hợp FT. Các nguyên liệu này có thể được sử dụng riêng rẽ hoặc kết hợp hai hoặc nhiều loại với nhau. Ngoài ra, tốt hơn nếu dầu nêu trên được xử lý trước bằng cách xử lý hydro hoặc hydrocracking nhẹ. Bằng cách thực hiện việc xử lý nêu trên, các hợp chất chứa lưu huỳnh, các vật liệu mà có thể làm giảm hoạt độ của các chất xúc tác hydro đồng phân hóa như các hợp chất chứa nitơ, và các vật liệu mà có thể làm giảm chỉ số độ nhớt của dầu nền bôi trơn, như hydrocacbon thơm, hydrocacbon naphtenic, và loại tương tự, có thể được giảm hoặc được loại bỏ.

Sự đồng phân hóa các parafin mạch thẳng chứa trong dầu hydrocacbon, tức là, phản ứng khử sáp của dầu hydrocacbon, có thể được cho phát triển trong khi ức chế một cách thích hợp hiện tượng giảm nhẹ bằng cách cho dầu hydrocacbon tương đối nặng, mà là nguyên liệu, tiếp xúc với chất xúc tác hydro đồng phân hóa theo sáng chế trong sự có mặt của hydro. Do đó, hydrocacbon có tỷ lệ bằng 90% thể tích hoặc cao hơn của các phần cắt có điểm sôi ở áp suất khí quyển cao hơn 360°C có thể được tạo ra với hiệu suất cao. Ngoài ra, với phương pháp sản xuất dầu nền bôi trơn của sáng chế, dầu nền chứa một lượng lớn các chất đồng phân có cấu trúc mạch nhánh có thể được tạo ra. Cụ thể, đối với dầu

nền bôi trơn chất lượng cao cần phải chứa 0,1% trọng lượng hoặc nhỏ hơn parafin mạch thẳng, và theo phương pháp sản xuất dầu nền bôi trơn của sáng chế, dầu nền bôi trơn mà đáp ứng yêu cầu chất lượng này có thể được tạo ra với hiệu suất cao.

Trong quá trình hydro đồng phân hóa nguyên liệu hydrocacbon chứa các parafin mạch thẳng, độ chuyển hoá của các parafin mạch thẳng có thể thường tăng bằng cách nâng nhiệt độ phản ứng, ví dụ, và do đó hàm lượng của các parafin mạch thẳng trong sản phẩm phản ứng cần được tạo ra có thể giảm, và do đó, tính lỏng của dầu hydrocacbon ở các điều kiện nhiệt độ thấp có thể được cải thiện. Tuy nhiên, nếu nhiệt độ phản ứng được nâng lên, phản ứng cracking dầu hydrocacbon, mà là nguyên liệu, và sản phẩm đồng phân hóa có thể được thúc đẩy, và do đó, các phần cắt nhẹ có thể tăng khi sự chuyển hóa của các parafin mạch thẳng tăng. Sự gia tăng các phần cắt nhẹ có thể làm giảm chỉ số độ nhớt của dầu hydrocacbon, và do đó, để thiết lập tính năng của dầu nền bôi trơn trong phạm vi định trước, cần phải tách và loại bỏ các phần cắt nhẹ bằng cách chưng luyện hoặc cách tương tự. Cụ thể, trong quá trình sản xuất dầu nền bôi trơn tính năng cao dưới đây bao gồm các dầu nhóm II, III, và III+, hoặc các dầu tương tự được phân loại là các dầu hạng chất bôi trơn bởi American Petroleum Institute (API) (các yêu cầu cụ thể đối với các dầu này được nêu dưới đây) bằng cách khử sáp bằng xúc tác các nguyên liệu hydrocacbon nêu trên, sự chuyển hóa của các parafin mạch thẳng chứa trong dầu hydrocacbon, mà là nguyên liệu, cần phải gần như là 100%:

Các dầu nhóm II: chỉ số độ nhớt bằng 80 hoặc lớn hơn và nhỏ hơn 120; bão hòa 90% trọng lượng hoặc lớn hơn; và hàm lượng lưu huỳnh bằng 0,03% trọng lượng hoặc thấp hơn)

Các dầu nhóm III: chỉ số độ nhớt bằng 120 hoặc lớn hơn; bão hòa 90% trọng lượng hoặc lớn hơn; và hàm lượng lưu huỳnh bằng 0,03% trọng lượng hoặc thấp hơn)

Các dầu nhóm III+: chỉ số độ nhớt bằng 140 hoặc lớn hơn; bão hòa 90% trọng lượng hoặc lớn hơn; và hàm lượng lưu huỳnh bằng 0,03% trọng lượng hoặc thấp hơn). Các phương pháp thông thường để sản xuất dầu nền bôi trơn sử dụng chất xúc tác để khử sáp bằng xúc tác, nếu điều kiện để đạt được mức chuyển hóa các parafin mạch thẳng bằng 100% được áp dụng, hiệu suất của các dầu nền bôi trơn tính năng cao nêu trên có thể sẽ rất thấp. Với phương pháp sản xuất dầu nền bôi trơn của sáng chế, ngay cả khi điều kiện để đạt được mức chuyển hóa các parafin mạch thẳng bằng 100% được áp dụng trong quá trình tiến hành bước xử lý hydro, hiệu suất của các dầu nền bôi trơn tính năng cao nêu trên có thể được duy trì ở mức cao.

Các thiết bị để tiến hành phương pháp sản xuất dầu nền bôi trơn theo phương án của sáng chế không chỉ giới hạn ở các loại cụ thể và các thiết bị đã biết có thể được sử dụng. Đối với các thiết bị phản ứng, bất kỳ thiết bị loại dòng liên tục, loại mẻ, và loại bán liên tục có thể được sử dụng, và thiết bị loại dòng liên tục được ưu tiên xét về mặt năng suất và hiệu quả. Đối với lớp chất xúc tác, bất kỳ tầng cố định, tầng sôi, và tầng khuấy có thể được sử dụng, và tầng cố định được ưu tiên xét về chi phí thiết bị và chi phí tương tự. Pha phản ứng tốt hơn là pha hỗn hợp khí-lỏng.

Trong phương pháp sản xuất dầu nền bôi trơn theo phương án của sáng chế, tốt hơn nếu tạo ra chất xúc tác hydro đồng phân hóa bằng cách thực hiện việc xử lý cốc hoá bằng nguyên liệu khử sáp trước khi bước khử sáp được thực hiện bởi phản ứng hydro đồng phân hóa.

Ngoài ra, trong phương pháp sản xuất dầu nền bôi trơn theo phương án của sáng chế, dầu hydrocacbon, mà là nguyên liệu cần được cấp, có thể được xử lý hydro hoặc hydrocracking ở giai đoạn trước bước khử sáp được thực hiện bởi phản ứng hydro đồng phân hóa. Trong trường hợp này, các thiết bị, chất xúc tác, và các điều kiện phản ứng đã biết được sử dụng. Bằng cách thực hiện các bước tiền xử lý nêu trên, hoạt độ của chất xúc tác hydro đồng phân hóa theo sáng chế

có thể được duy trì trong một khoảng thời gian dài, và ngoài ra, các chất gây ô nhiễm môi trường chứa trong các sản phẩm, như các hợp chất chứa lưu huỳnh và các hợp chất chứa nitơ, có thể giảm.

Trong phương pháp sản xuất dầu nền bôi trơn theo phương án của sáng chế, sản phẩm phản ứng được tạo ra sau khi được khử sáp bằng xúc tác, trong đó nguyên liệu hydrocacbon được tiếp xúc với chất xúc tác hydro đồng phân hóa theo sáng chế, có thể tiếp tục được xử lý bằng cách tinh luyện dùng hydrochàng hạn. Việc tinh luyện dùng hydro có thể thường được tiến hành bằng cách cho sản phẩm cần được tinh luyện tiếp xúc với chất xúc tác hydro hóa mang kim loại (chẳng hạn, platin được mang bởi nhôm oxit) trong sự có mặt của hydro. Bằng cách thực hiện việc tinh luyện dùng hydro nêu trên, màu, độ bền oxy hóa, và tương tự của sản phẩm phản ứng được sản xuất bởi bước khử sáp có thể được cải thiện, và kết quả, chất lượng sản phẩm có thể được cải thiện. Việc tinh luyện dùng hydro có thể được tiến hành bằng các thiết bị phản ứng được bố trí tách riêng với các thiết bị dùng cho bước khử sáp; theo cách khác, việc tinh luyện dùng hydro có thể được tiến hành chỉ sau khi bước khử sáp trong lớp chất xúc tác dùng để tinh luyện bằng hydro, mà có thể được bố trí ở phía sau của lớp chất xúc tác chứa chất xúc tác hydro đồng phân hóa theo phương án của sáng chế, mà được bố trí trong thiết bị phản ứng dùng cho bước khử sáp.

Lưu ý rằng thuật ngữ “đồng phân hóa” thường dùng để chỉ phản ứng trong đó chỉ cấu trúc phân tử thay đổi mà không thay đổi về số nguyên tử cacbon (khối lượng phân tử) và thuật ngữ “cracking” dùng để chỉ phản ứng trong đó số nguyên tử cacbon (khối lượng phân tử) giảm. Trong phản ứng khử sáp đồng phân hóa sử dụng phản ứng đồng phân hóa, nếu sự cracking nguyên liệu dầu hydrocacbon và các sản phẩm của quá trình đồng phân hóa xảy ra đến một mức độ, mức độ cracking như vậy có thể sẽ không chấp nhận được nếu số nguyên tử cacbon (khối lượng phân tử) của sản phẩm là trong phạm vi định trước trong đó dầu nền cần sản xuất có thể được tạo thành, và sản phẩm cracking có thể là thành phần của dầu nền.

Phương pháp sản xuất dầu nền bôi trơn được mô tả ở trên, và với chất xúc tác hydro đồng phân hóa của sáng chế, các dầu hydrocarbon thích hợp cho các dầu nền để sản xuất nhiên liệu cũng có thể được tạo ra vì các nguyên liệu hydrocarbon có thể được khử sáp theo cách thức tương tự như nêu trên, bằng cách cho nguyên liệu hydrocarbon chứa các parafin mạch thẳng có 10 nguyên tử cacbon hoặc lớn hơn tiếp xúc với chất xúc tác hydro đồng phân hóa theo sáng chế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sản xuất chất xúc tác hydro đồng phân hóa

Ví dụ sản xuất 1

Sản xuất zeolit ZSM-22

Zeolit ZSM-22 (dưới đây được gọi đơn giản là “ZSM-22”) bao gồm aluminosilicat tinh thể có tỷ lệ Si/Al bằng 45 được sản xuất bằng cách tổng hợp thủy nhiệt theo cách dưới đây.

Lúc bắt đầu hoạt động, bốn loại dung dịch nước dưới đây được chuẩn bị.

Dung dịch A: dung dịch được điều chế bằng cách hòa tan 1,94g kali hydroxit vào 6,75mL nước khử ion.

Dung dịch B: dung dịch được điều chế bằng cách hòa tan 1,33g nhôm sulfat octadecahydrat vào 5mL nước khử ion.

Dung dịch C: dung dịch được điều chế bằng cách pha loãng 4,18g 1,6-hexandiamin (chất tạo cấu trúc hữu cơ) vào 32,5mL nước khử ion.

Dung dịch D: dung dịch được điều chế bằng cách pha loãng 18g silic oxit dạng keo (Ludox AS-40 được sản xuất bởi Grace Davison) vào 31mL nước khử ion.

Sau đó, dung dịch A được bổ sung vào dung dịch B, và hỗn hợp này được khuấy cho đến khi các thành phần nhôm được hòa tan một cách hoàn toàn. Dung

dịch C được bổ sung vào dung dịch đã được trộn, sau đó dung dịch đã được trộn chứa các dung dịch A, B, và C được khuấy mạnh tại nhiệt độ phòng và dung dịch đã được khuấy trộn được rót vào trong dung dịch D. 0,25g bột ZSM-22, mà đã được tổng hợp riêng rẽ làm “mầm kết tinh” để thúc đẩy sự kết tinh và không cần trải qua bước xử lý cụ thể bất kỳ sau khi tổng hợp, được bổ sung vào dung dịch đã được trộn để thu được chất gel.

Chất gel được tạo ra theo bước nêu trên được nạp vào trong thiết bị phản ứng nồi hấp bằng thép không gỉ có thể tích trong bằng 120mL, thiết bị phản ứng nồi hấp này được quay trên thiết bị quay trong 60 giờ trong lò được duy trì tại nhiệt độ 150°C với tốc độ quay bằng 60 vòng/phút để tiến hành phản ứng tổng hợp thủy nhiệt. Sau khi phản ứng được tiến hành hoàn toàn, thiết bị phản ứng được làm nguội, được mở ra, và được sấy qua đêm trong máy sấy được duy trì tại nhiệt độ 60°C, và kết quả, ZSM-22 có tỷ lệ Si/Al bằng 45 được tạo ra.

Sự trao đổi ion của ZSM-22 bao gồm các chất tạo cấu trúc hữu cơ

Việc xử lý trao đổi ion được tiến hành đối với ZSM-22 tạo ra theo cách nêu trên trong dung dịch nước chứa các ion amoni theo các bước dưới đây.

ZSM-22 tạo ra theo cách nêu trên được cho vào trong bình, sau đó bổ sung 100mL dung dịch amoni clorua trong nước 0,5N cho 1g Zeolit ZSM-22, và hỗn hợp này được gia nhiệt dưới sự hồi lưu trong 6 giờ. Sau đó hỗn hợp này được làm nguội đến nhiệt độ phòng, lớp chất lỏng ở bề mặt được loại bỏ, và aluminosilicat tinh thể được rửa trong nước khử ion. Lượng dung dịch amoni clorua trong nước 0,5N tương tự như nêu trên được bổ sung vào hỗn hợp một lần nữa, và hỗn hợp này được gia nhiệt dưới sự hồi lưu trong 12 giờ.

Tiếp theo, các hàm lượng rắn được tách ra bằng cách lọc, hàm lượng rắn đã được tách sau đó được rửa bằng nước khử ion, được sấy qua đêm trong máy sấy được duy trì tại nhiệt độ 60°C, và do đó NH₄-ZSM-22 đã được trao đổi ion được tạo ra. ZSM-22 được trao đổi ion ở trạng thái trong đó các chất tạo cấu trúc hữu cơ được chứa.

Trộn chất kết dính, ép đùn, nung

$\text{NH}_4\text{-ZSM-22}$ tạo ra theo bước nêu trên và nhôm oxit, mà được dùng làm chất kết dính, được trộn với tỷ lệ khối lượng bằng 7:3, sau đó một lượng nhỏ nước khử ion được bổ sung vào hỗn hợp này, và sau đó hỗn hợp được nhào. Chất lỏng nhót tạo thành được nạp vào trong thiết bị ép đùn để được ép đùn, và khối ép đùn hình trụ có đường kính khoảng 1,6mm và chiều dài khoảng 10mm được tạo ra. Khối ép đùn này được gia nhiệt trong 3 giờ tại 400°C trong môi trường không khí, và tiền chất nền mang được tạo ra.

Tiến hành mang platin, nung

Tetraaminplatin dinitrat $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ được hòa tan trong nước khử ion tương đương với sự hấp thụ nước đo được từ trước của tiền chất nền mang, và dung dịch tẩm được tạo ra. Dung dịch này được tẩm vào tiền chất nền mang theo phương pháp Incipient Wetness, và việc mang được thực hiện để cho 0,3% trọng lượng platin được mang trên ZSM-22 trên cơ sở khối lượng của ZSM-22. Chất đã được tẩm tạo thành (tiền chất chất xúc tác) được sấy qua đêm trong thiết bị sấy được duy trì tại nhiệt độ 60°C , sau đó chất đã được sấy này được nung tại 400°C trong 3 giờ trong dòng không khí, và chất xúc tác hydro đồng phân hóa E-1 được tạo ra.

Ví dụ sản xuất 2

Sản xuất zeolit ZSM-48

Zeolit ZSM-48 có tỷ lệ Si/Al bằng 45 chứa các chất tạo cấu trúc hữu cơ (dưới đây có thể được gọi đơn giản là “ZSM-48”) được tổng hợp dựa trên cơ sở từ “Applied Catalysis A: General”, vol.299(2006):167-174.

Bốn loại thuốc thử dưới đây được chuẩn bị.

Thuốc thử E: 2,97g natri hydroxit

Thuốc thử F: 0,80g nhôm sulfat octadecahydrat

Thuốc thử G: 26,2g 1,6-hexandiamin (chất tạo cấu trúc hữu cơ)

Thuốc thử H: 0,9mL dung dịch axit sulfuric 98%

Thuốc thử I: 75g dung dịch nước (SiO_2 đậm đặc: 40%) của silic oxit dạng keo (Ludox AS-40 được sản xuất bởi Grace Davison)

Các thuốc thử E đến I sau đó được bổ sung 180mg nước khử ion và hỗn hợp này được khuấy trong 2 giờ tại nhiệt độ phòng cho đến khi các thuốc thử được hòa tan một cách hoàn toàn trong đó.

Chất gel được tạo ra theo bước nêu trên được nạp vào trong thiết bị phản ứng nồi hấp bằng thép không gỉ có thể tích trong bằng 100mL, thiết bị phản ứng nồi hấp này được quay trên thiết bị quay trong 60 giờ trong lò được duy trì tại nhiệt độ 160°C với tốc độ quay bằng 60 vòng/phút để tiến hành phản ứng tổng hợp thủy nhiệt. Sau khi phản ứng được tiến hành hoàn toàn, thiết bị phản ứng được làm nguội, được mở ra, và được sấy qua đêm trong máy sấy được duy trì tại nhiệt độ 60°C , và ZSM-22 có tỷ lệ Si/Al bằng 45 được tạo ra.

Sự trao đổi ion của ZSM-48 bao gồm các chất tạo cấu trúc hữu cơ

NH_4 -ZSM-48 đã được trao đổi ion được tạo ra bằng cách thực hiện quy trình tương tự như quy trình được thực hiện ở bước trao đổi ion của ZSM-22 trong ví dụ 1 ngoại trừ ZSM-48 bao gồm các chất tạo cấu trúc hữu cơ được tạo ra theo cách thức nêu trên được dùng thay vì ZSM-22 bao gồm các chất tạo cấu trúc hữu cơ.

Chất xúc tác hydro đồng phân hóa E-2 được sản xuất bằng cách tạo ra khối ép đùn, gia nhiệt khối ép đùn, tạo ra tiền chất chất xúc tác, và nung tiền chất chất xúc tác theo cách tương tự như cách ở ví dụ sản xuất 1 ngoại trừ NH_4 -ZSM-48 được tạo ra theo cách thức nêu trên được dùng thay vì NH_4 -ZSM-22.

Ví dụ sản xuất 3

Sản xuất zeolit SSZ-32

Zeolit SSZ-32 (dưới đây có thể cũng được gọi đơn giản là “SSZ-32”) được sản xuất bằng cách tổng hợp thủy nhiệt theo phương pháp được mô tả

trong JP 2006-523136 theo cách dưới đây.

Các natri hydroxit, các nhôm sulfat, silic oxit dạng keo, các isobutylamin, và các cation N-metyl-N'-isopropyl-imidazolium được chuẩn bị bằng cách trộn với các tỷ lệ mol dưới đây:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 35, \text{ và}$$

tổng hàm lượng của isobutylamin và cation N-metyl-N'-isopropyl-imidazoli bằng 0,2 lần hàm lượng của SiO_2 .

Chất gel được tạo ra theo bước nêu trên được nạp vào trong thiết bị phản ứng nồi hấp bằng thép không gỉ có thể tích trong bằng 100mL, thiết bị phản ứng nồi hấp này được quay trên thiết bị quay trong 60 giờ trong lò được duy trì tại nhiệt độ 160°C với tốc độ quay bằng 60 vòng/phút để tiến hành phản ứng tổng hợp thủy nhiệt. Sau khi phản ứng được tiến hành hoàn toàn, thiết bị phản ứng được làm nguội, được mở ra, và được sấy qua đêm trong máy sấy được duy trì tại nhiệt độ 60°C , và SSZ-32 có tỷ lệ Si/Al bằng 45 được tạo ra.

Sự trao đổi ion của SSZ-32 bao gồm các chất tạo cấu trúc hữu cơ

NH_4 -SSZ-32 đã được trao đổi ion được tạo ra bằng cách thực hiện quy trình tương tự như quy trình được thực hiện ở bước trao đổi ion của ZSM-22 trong ví dụ sản xuất 1 ngoại trừ SSZ-32 bao gồm các chất tạo cấu trúc hữu cơ và được tạo ra theo cách thức nêu trên được dùng thay vì ZSM-22 bao gồm các chất tạo cấu trúc hữu cơ.

Chất xúc tác hydro đồng phân hóa E-3 được sản xuất bằng cách tạo ra khối ép đùn, gia nhiệt khối ép đùn, tạo ra tiền chất chất xúc tác, và nung tiền chất chất xúc tác theo cách tương tự như cách ở ví dụ sản xuất 1 ngoại trừ NH_4 -SSZ-32 được tạo ra theo cách thức nêu trên được dùng thay vì NH_4 -ZSM-22.

Ví dụ sản xuất 4

Chất xúc tác hydro đồng phân hóa E-4 được tạo ra theo cách thức tương tự như ví dụ sản xuất 1, ngoại trừ các điều kiện nung để sản xuất tiền chất nền

mang được thay đổi từ các điều kiện của ví dụ sản xuất 1, tức là, tiền chất nền mang được gia nhiệt tại 300°C trong 3 giờ trong môi trường khí N₂.

Ví dụ sản xuất 5

Các bước của ví dụ sản xuất 1 đến bước để sản xuất ZSM-22 được thực hiện theo cách tương tự, sau đó ZSM-22 tạo thành và nhôm oxit, tức là, chất kết dính, được trộn với tỷ lệ khối lượng 7:3, sau đó bổ sung vào hỗn hợp này một lượng nhỏ nước khử ion, và hỗn hợp được nhào. Chất lỏng nhớt tạo thành được nạp vào trong thiết bị ép đùn để được ép đùn, và khối ép đùn hình trụ có đường kính khoảng 1,6 mm và chiều dài khoảng 10mm được tạo ra. Khối ép đùn này được gia nhiệt trong 3 giờ tại 400°C trong môi trường không khí, và khối ép đùn ZSM-22 được tạo ra.

Việc xử lý trao đổi ion được tiến hành đối với khối ép đùn ZSM-22 với dung dịch nước chứa các ion amoni theo các bước dưới đây.

ZSM-22 tạo ra theo cách nêu trên được cho vào trong bình, sau đó bổ sung 100mL dung dịch nước amoni clorua 0,5N- cho 1g zeolit ZSM-22, và hỗn hợp này được gia nhiệt dưới sự hồi lưu trong 6 giờ. Sau đó hỗn hợp này được làm nguội đến nhiệt độ phòng, lớp chất lỏng ở bề mặt được loại bỏ, và aluminosilicat tinh thể được rửa trong nước khử ion. Lượng dung dịch nước amoni clorua 0,5N- tương tự như nêu trên được bổ sung vào hỗn hợp một lần nữa, và hỗn hợp này được gia nhiệt dưới sự hồi lưu trong 12 giờ.

Tiếp theo, các hàm lượng rắn được tách ra bằng cách lọc, hàm lượng rắn đã được tách sau đó được rửa bằng nước khử ion, được sấy qua đêm trong thiết bị sấy để tạo ra NH₄-ZSM-22 đã được trao đổi ion. ZSM-22 được trao đổi ion ở trạng thái trong đó các chất tạo cấu trúc hữu cơ được chứa.

Tetraaminplatin dinitrat [Pt(NH₃)₄](NO₃)₂ được hòa tan trong nước khử ion tương đương với sự hấp thụ nước đo được từ trước của tiền chất nền mang để điều chế dung dịch tẩm. Dung dịch này được tẩm vào tiền chất nền mang theo phương pháp Incipient Wetness, và việc mang được thực hiện để cho 0,3%

trọng lượng platin được mang trên ZSM-22 trên cơ sở khối lượng của ZSM-22. Chất đã được tẩm tạo thành (tiền chất chất xúc tác) được sấy qua đêm trong thiết bị sấy được duy trì tại nhiệt độ 60°C, sau đó chất đã được sấy được nung trong 3 giờ tại 400°C trong dòng không khí, và chất xúc tác hydro đồng phân hóa E-5 được tạo ra.

Ví dụ sản xuất 6

Chất xúc tác hydro đồng phân hóa E-6 được tạo ra theo cách thức tương tự như ví dụ sản xuất 1, ngoại trừ các điều kiện nung để sản xuất tiền chất nền mang được thay đổi từ các điều kiện của ví dụ sản xuất 1, tức là, tiền chất nền mang được gia nhiệt tại 300°C trong 3 giờ trong môi trường khí N₂ và các điều kiện nung để sản xuất tiền chất chất xúc tác được thay đổi từ các điều kiện của ví dụ sản xuất 1, tức là, tiền chất chất xúc tác được gia nhiệt tại 350°C trong 3 giờ trong môi trường không khí.

Sản xuất dầu nền bôi trơn

Bằng cách sử dụng mỗi trong số các chất xúc tác tạo ra theo cách nêu trên, sáp được khử sáp và các phần cắt dầu nền bôi trơn được tách ra và được thu gom.

Ví dụ 1

Sáp được khử sáp bằng chất xúc tác hydro đồng phân hóa E-1. Trước khi xử lý khử sáp, tiến hành xử lý cốc hóa như sau.

Xử lý cốc hóa

100mL chất xúc tác ép đùn được nạp vào trong ống phản ứng làm bằng thép không gỉ có đường kính trong 15mm và chiều dài 380mm, và việc xử lý khử được tiến hành tại nhiệt độ trung bình của lớp chất xúc tác bằng 350°C trong 12 giờ trong dòng khí hydro (áp suất hydro riêng phần: 3 MPa). Sau đó, sáp dầu mỏ mềm (sáp mềm trung tính 150 có sự phân bố số nguyên tử cacbon C10 đến C40: hỗn hợp sáp mềm này được minh họa trên FIG. 1) được phản ứng, như nguyên liệu, tại nhiệt độ phản ứng 320°C, áp suất hydro riêng phần bằng 3

MPa, LHSV bằng 0,5 giờ⁻¹, và tỷ lệ hydro/dầu 500 NL/L, việc xử lý cốc hoá được bắt đầu, và việc xử lý này kết thúc sau 100 giờ từ lúc bắt đầu. Lưu ý rằng trên FIG. 1, chữ “A” biểu thị hàm lượng của các parafin không tiêu chuẩn và chữ “B” biểu thị hàm lượng của các parafin mạch thẳng.

Các tính chất của chất xúc tác trước và sau khi xử lý cốc hoá

Hàm lượng cacbon của chất xúc tác sau khi xử lý cốc hoá và thể tích của các lỗ hồng tế vi trên khối lượng đơn vị của zeolit chứa trong chất xúc tác trước và sau khi xử lý cốc hoá tiếp tục được tiến hành được đo theo phương pháp sau.

Hàm lượng cacbon của chất xúc tác sau khi xử lý cốc hoá tiếp tục được tiến hành được đo theo phương pháp hấp thụ tia hồng ngoại-đốt trong luồng khí oxy. Cụ thể hơn, chất xúc tác được nung trong dòng khí oxy và hàm lượng cacbon được xác định bằng phương pháp hấp thụ tia hồng ngoại sử dụng EMIA-920V được sản xuất bởi HORIBA, Ltd. làm thiết bị đo.

Đối với việc đo thể tích của các lỗ hồng tế vi, để loại bỏ hàm lượng nước được hấp phụ bởi chất xúc tác đầu tiên, tiến hành tiên xử lý hút chân không trong 5 giờ tại 150°C. Đối với chất xúc tác được tiên xử lý, việc đo sự hấp phụ nitơ được tiến hành bằng BELSORP-max được sản xuất bởi BEL JAPAN, INC. tại nhiệt độ nitơ lỏng (-196°C). Đường đẳng nhiệt hấp phụ nitơ đo được được phân tích theo phương pháp đồ thị t, và thể tích của các lỗ hồng tế vi trên khối lượng đơn vị của chất xúc tác (cm³/g) được tính trước và sau khi xử lý cốc hoá.

Hơn nữa, thể tích V_Z của các lỗ hồng tế vi trên khối lượng đơn vị của zeolit chứa trong chất xúc tác được tính theo biểu thức sau. Lưu ý rằng bằng cách thực hiện việc đo sự hấp phụ nitơ theo cách giống như cách nêu trên trên nhôm oxit, mà được dùng làm chất kết dính, nhận thấy rằng nhôm oxit không chứa các lỗ hồng tế vi.

$$V_Z = V_c / M_z \times 100$$

trong đó V_c là giá trị của thể tích của các lỗ hồng tế vi trên khối lượng đơn vị

của chất xúc tác hydro đồng phân hóa, và M_z là tỷ lệ của hàm lượng (% trọng lượng) của zeolit chứa trong chất xúc tác.

Nghiên cứu ở quy mô phòng thí nghiệm để tính T_c

Nghiên cứu ở quy mô phòng thí nghiệm dưới đây được tiến hành trước khi xử lý khử sáp đồng phân hoá bằng cách sử dụng chất xúc tác giống nhau (E-1) để tính nhiệt độ phản ứng T_c (°C) dùng cho việc xử lý khử sáp đồng phân hoá. 100mL chất xúc tác ép đùn được nạp vào trong ống phản ứng làm bằng thép không gỉ có đường kính trong 15mm và chiều dài 380mm, và việc xử lý khử được tiến hành tại nhiệt độ trung bình của lớp chất xúc tác bằng 350°C trong 12 giờ trong dòng khí hydro (áp suất hydro riêng phần: 3 MPa). Sau đó, nguyên liệu nêu trên được phản ứng tại nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 310 đến 330°C, áp suất hydro riêng phần bằng 3 MPa, LHSV bằng 1,0 giờ⁻¹, và tỷ lệ hydro/dầu 500 NL/L, và việc xử lý khử sáp bởi phản ứng khử sáp hydro đồng phân hoá được bắt đầu. Phản ứng được tiến hành trong 72 giờ và sản phẩm phản ứng được thu gom và được phân tích.

Tiếp theo, nhiệt độ phản ứng được nâng lên ở các giai đoạn đến khoảng 350°C để tăng sự chuyển hoá nguyên liệu với áp suất hydro riêng phần, LHSV, và tỷ lệ hydro/dầu không thay đổi. Phản ứng được tiến hành trong 72 giờ tại các nhiệt độ phản ứng tương ứng và khi phản ứng ổn định, mỗi sản phẩm phản ứng được lấy mẫu và được phân tích.

Trên cơ sở các kết quả phân tích trên mỗi trong số các sản phẩm phản ứng, mỗi sản phẩm phản ứng tạo thành tại nhiệt độ phản ứng mà tại đó sự chuyển hoá của các parafin mạch thẳng bằng 100%, mà được xác định bởi biểu thức (I) nêu trên, sự cất phân đoạn được thực hiện theo các bước dưới đây và các phần cất dầu nền bôi trơn dưới đây được tách ra và được thu gom.

Các sản phẩm phản ứng tạo thành tại mỗi nhiệt độ phản ứng mà tại đó sự chuyển hoá các parafin mạch thẳng bằng 100% đầu tiên được cất phân đoạn thành phần cất naphta, dầu hoả và phần cất dầu gazoin, và phần cất nặng. Hơn

nữa, phần cát nặng được cất phân đoạn thành phần cát dầu nền bôi trơn có điểm sôi nằm trong khoảng từ 330 đến 410°C và độ nhớt động bằng $2,7 \pm 0,1$ cSt tại 100°C (phần cát này dưới đây sẽ được gọi là “phần cát dầu nền bôi trơn 1”), và phần cát dầu nền bôi trơn có điểm sôi nằm trong khoảng từ 410 đến 450°C và độ nhớt động bằng $4,0 \pm 0,1$ cSt tại 100°C (phần cát này dưới đây sẽ được gọi là “phần cát dầu nền bôi trơn 2”). Nhiệt độ phản ứng ban đầu thấp nhất, mà tại đó điểm chảy của phần cát dầu nền bôi trơn 2 là -22,5°C hoặc thấp hơn và chỉ số độ nhớt là 140 hoặc lớn hơn, được lấy làm nhiệt độ phản ứng ban đầu T_c (°C).

Khử sáp

Sau khi xử lý cốc hoá, sáp được phản ứng dưới các điều kiện đạt được bởi phương pháp nêu trên, trong đó nhiệt độ phản ứng $T_c = 325^\circ\text{C}$ và $\text{LHSV} = 1,0$ giờ⁻¹, với áp suất hydro riêng phần và tỷ lệ hydro/dầu được duy trì, và việc xử lý khử sáp bằng phản ứng hydro đồng phân hóa được bắt đầu.

Tách/thu gom phần cát dầu nền bôi trơn

Các sản phẩm phản ứng được thu gom tại các thời điểm 10 giờ và 100 giờ sau khi phản ứng được bắt đầu và các hiệu suất đối với các phần cát dầu nền bôi trơn 1 và 2 được tính.

Ví dụ 2

Các hiệu suất của các phần cát dầu nền bôi trơn 1 và 2 được tính theo cách giống như ví dụ 1 ngoại trừ việc xử lý cốc hoá được tiến hành trên chất xúc tác E-1 tại nhiệt độ phản ứng 350°C và LHSV bằng 0,5 giờ⁻¹.

Ví dụ 3

Các hiệu suất của các phần cát dầu nền bôi trơn 1 và 2 được tính theo cách giống như ví dụ 1 ngoại trừ việc xử lý cốc hoá được tiến hành trên chất xúc tác E-1 tại nhiệt độ phản ứng 320°C và LHSV 0,1 giờ⁻¹.

Ví dụ 4

Các hiệu suất của các phần cát dầu nền bôi trơn 1 và 2 được tính theo cách

giống như ví dụ 1 bằng cách thực hiện việc xử lý cốc hoá và việc xử lý khử sáp ngoại trừ chất xúc tác E-4 được sử dụng thay vì chất xúc tác E-1.

Ví dụ 5

Các hiệu suất của các phần cắt dầu nền bôi trơn 1 và 2 được tính theo cách giống như ví dụ 1 ngoại trừ chất xúc tác E-4 được sử dụng thay vì chất xúc tác E-1 và việc xử lý cốc hoá được tiến hành tại nhiệt độ phản ứng 315°C và LHSV 0,1 giờ⁻¹.

Ví dụ 6

Các hiệu suất của các phần cắt dầu nền bôi trơn 1 và 2 được tính theo cách giống như ví dụ 1 ngoại trừ chất xúc tác E-2 được sử dụng thay vì chất xúc tác E-1 và việc xử lý cốc hoá được tiến hành tại nhiệt độ phản ứng 310°C và LHSV 0,1 giờ⁻¹ với nhiệt độ phản ứng $T_c = 320^\circ\text{C}$.

Ví dụ 7

Các hiệu suất của các phần cắt dầu nền bôi trơn 1 và 2 được tính theo cách giống như ví dụ 1 ngoại trừ chất xúc tác E-3 được sử dụng thay vì chất xúc tác E-1 và việc xử lý cốc hoá được tiến hành tại nhiệt độ phản ứng 315°C và LHSV 0,1 giờ⁻¹.

Ví dụ 8

Các hiệu suất của các phần cắt dầu nền bôi trơn 1 và 2 được tính theo cách giống như ví dụ 1 ngoại trừ chất xúc tác E-5 được sử dụng thay vì chất xúc tác E-1 và việc xử lý cốc hoá được tiến hành tại nhiệt độ phản ứng 310°C và LHSV 0,1 giờ⁻¹.

Ví dụ 9

Các hiệu suất của các phần cắt dầu nền bôi trơn 1 và 2 được tính theo cách giống như ví dụ 1 ngoại trừ chất xúc tác E-6 được sử dụng thay vì chất xúc tác E-1 và việc xử lý cốc hoá được tiến hành tại nhiệt độ phản ứng 310°C và LHSV 0,1 giờ⁻¹.

Ví dụ so sánh 1

Các hiệu suất của các phần cất dầu nền sôi trơn 1 và 2 được tính theo cách giống như ví dụ 1 ngoại trừ việc xử lý khử sáp đồng phân hoá được bắt đầu ngay sau khi khử mà không cần tiến hành xử lý cốc hóa.

Ví dụ so sánh 2

Các hiệu suất của các phần cất dầu nền sôi trơn 1 và 2 được tính theo cách giống như ví dụ 6 ngoại trừ việc xử lý khử sáp đồng phân hoá được bắt đầu ngay sau khi khử mà không cần tiến hành xử lý cốc hóa.

Ví dụ so sánh 3

Các hiệu suất của các phần cất dầu nền sôi trơn 1 và 2 được tính theo cách giống như ví dụ 7 ngoại trừ việc xử lý khử sáp đồng phân hoá được bắt đầu ngay sau khi khử mà không cần tiến hành xử lý cốc hóa.

Ví dụ so sánh 4

Các hiệu suất của các phần cất dầu nền sôi trơn 1 và 2 được tính theo cách giống như ví dụ 8 ngoại trừ việc xử lý khử sáp đồng phân hoá được bắt đầu ngay sau khi khử mà không cần tiến hành xử lý cốc hóa.

Bảng 1

	Chất xúc tác hydro đồng phản hóa	Thể tích của các lỗ hổng tế vi của zeolit chứa xúc tác trước khi cốc hoá (cm ³ /g- zeolit)	Xử lý cốc hóa		Hàm lượng cacbon của chất xúc tác sau khi xử lý cốc hóa (% trọng lượng)	Thể tích của các lỗ hổng tế vi trên khối lượng đơn vị của chất xúc tác sau khi xử lý cốc hóa (cm ³ /g xúc tác)	Thể tích của các lỗ hổng tế vi của zeolit chứa xúc tác sau khi xử lý cốc hóa (cm ³ /g zeolit)	Nhiệt độ phản ứng Tc, °C	Hiệu suất của phần cát đầu nền bôi trơn sau khi tiến hành phản ứng trong 10 giờ (%)		Hiệu suất của phần cát đầu nền bôi trơn sau khi tiến hành phản ứng trong 100 giờ (%)	
			Nhiệt độ, °C	LHSV, giờ ⁻¹					Phần cát 1	Phần cát 2	Phần cát 1	Phần cát 2
Ví dụ 1	E-1	0,126	320	0,5	0,44	0,071	0,101	325	24	69	24	69
Ví dụ 2	E-1	0,126	350	0,5	0,41	0,081	0,115	325	28	66	27	66
Ví dụ 3	E-1	0,126	320	0,1	0,57	0,055	0,078	325	23	71	23	71
Ví dụ 4	E-4	0,079	320	0,5	0,69	0,046	0,065	325	23	70	22	72
Ví dụ 5	E-4	0,079	315	0,1	0,73	0,043	0,062	325	22	72	22	72
Ví dụ 6	E-2	0,145	310	0,1	0,49	0,069	0,098	320	27	66	27	66
Ví dụ 7	E-3	0,132	315	0,1	0,60	0,055	0,079	325	23	67	23	67
Ví dụ 8	E-5	0,130	310	0,1	0,50	0,064	0,092	325	26	67	26	67
Ví dụ 9	E-6	0,056	310	0,1	1,67	0,029	0,040	328	20	75	20	75
Ví dụ so sánh 1	E-1	0,126	Không được tiến hành	Không được tiến hành	-	-	-	325	35	58	33	60
Ví dụ so sánh 2	E-2	0,145	Không được tiến hành	Không được tiến hành	-	-	-	320	39	53	38	54
Ví dụ so sánh 3	E-3	0,132	Không được tiến hành	Không được tiến hành	-	-	-	325	37	56	36	56
Ví dụ so sánh 4	E-5	0,130	Không được tiến hành	Không được tiến hành	-	-	-	325	37	58	37	58

Nhận thấy rằng trong các ví dụ từ 1 đến 8, trong đó việc xử lý cốc hoá chất xúc tác được tiến hành, hàm lượng cacbon của chất xúc tác nằm trong khoảng từ 0,4 đến 2,5% trọng lượng, thể tích của các lỗ hổng tế vi trên khối lượng đơn vị của chất xúc tác nằm trong khoảng từ 0,02 đến 0,11 cm³/g, và thể tích của các lỗ hổng tế vi trên khối lượng đơn vị của zeolit chứa trong chất xúc tác nằm trong khoảng từ 0,04 đến 0,12 cm³/g, phần cất dầu nền sôi trơ 2 có điểm chảy đủ thấp và chỉ số độ nhớt đủ cao có thể được tạo ra từ sáp dầu mỏ mềm với hiệu suất cao so với các ví dụ so sánh, trong đó việc xử lý cốc hoá không được tiến hành.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất dầu nền bôi trơn, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

cho chất xúc tác đi xử lý cốc hóa với hợp chất chứa cacbon, quá trình xử lý cốc hóa được thực hiện ở nhiệt độ từ 300°C đến 350°C để thu chất xúc tác hydro đồng phân hóa có hàm lượng cacbon nằm trong khoảng từ 0,4% đến 2,5% khối lượng, trong đó chất xúc tác chứa nền mang có cấu trúc lỗ một chiều bao gồm vòng 10 cạnh và ít nhất một kim loại được chọn từ nhóm chỉ gồm các kim loại thuộc nhóm 8 đến nhóm 10 của Bảng hệ thống tuần hoàn, Mo và W, được mang trên chất xúc tác; và

cho nguyên liệu hydrocacbon chứa parafin mạch thẳng có 10 nguyên tử cacbon hoặc lớn hơn tiếp xúc với chất xúc tác hydro đồng phân hóa với sự có mặt của hydro ở nhiệt độ hydro đồng phân hóa nằm trong khoảng từ 370°C đến 450°C.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất xúc tác được đem đi xử lý cốc hóa bằng cách sử dụng nguyên liệu hydrocacbon làm hợp chất chứa cacbon.

3. Phương pháp theo điểm 1, trong đó nguyên liệu hydrocacbon tiếp tục được hoàn thiện bằng hydro và được chưng cất trong chân không sau khi nguyên liệu hydrocacbon này được cho tiếp xúc với chất xúc tác hydro đồng phân hóa.

4. Phương pháp theo điểm 1, trong đó nguyên liệu hydrocacbon ít nhất là một chất được chọn từ nhóm chỉ gồm: cặn chưng cất ở áp suất khí quyển; cặn chưng cất chân không; dầu gazoin chân không; sáp mềm; và sáp tổng hợp Fischer Tropsch.

5. Phương pháp theo điểm 1, trong đó nguyên liệu hydrocacbon bao gồm phần cất có điểm sôi ở áp suất khí quyển lớn hơn 360°C.

6. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất xúc tác hydro đồng phân hóa có thể tích của các lỗ hồng tế vi trên đơn vị khối lượng của chất xúc tác là từ 0,02 đến 0,11 cm³/g và thể tích của các lỗ hồng tế vi trên đơn vị khối lượng của zeolit có trong chất xúc tác là từ 0,04 đến 0,12 cm³/g.

7. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất xúc tác hydro đồng phân hóa bao gồm ít nhất một zeolit được chọn từ nhóm chỉ gồm: zeolit ZSM-22; zeolit ZSM-23; zeolit SSZ-32; và zeolit ZSM-48.

8. Phương pháp sản xuất dầu nền bôi trơn, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

cho chất xúc tác đi xử lý cốc hóa với hợp chất chứa cacbon, quá trình xử lý cốc hóa được thực hiện ở nhiệt độ từ 300°C đến 350°C để thu chất xúc tác hydro đồng phân hóa có hàm lượng cacbon nằm trong khoảng từ 0,4% đến 2,5% khối lượng, trong đó chất xúc tác chứa nền mang có cấu trúc lỗ một chiều bao gồm vòng 10 cạnh và ít nhất một kim loại được chọn từ nhóm chỉ gồm các kim loại thuộc nhóm 8 đến nhóm 10 của Bảng hệ thống tuần hoàn, Mo và W, được mang trên chất xúc tác; và

cho nguyên liệu hydrocacbon chứa các parafin mạch thẳng có 10 nguyên tử cacbon hoặc lớn hơn tiếp xúc với chất xúc tác hydro đồng phân hóa với sự có mặt của hydro ở nhiệt độ hydro đồng phân hóa nằm trong khoảng từ 370°C đến 450°C, trong đó nguyên liệu hydrocacbon bao gồm phần cất có điểm sôi ở áp suất khí quyển lớn hơn 360°C.

Fig.1

