



(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)



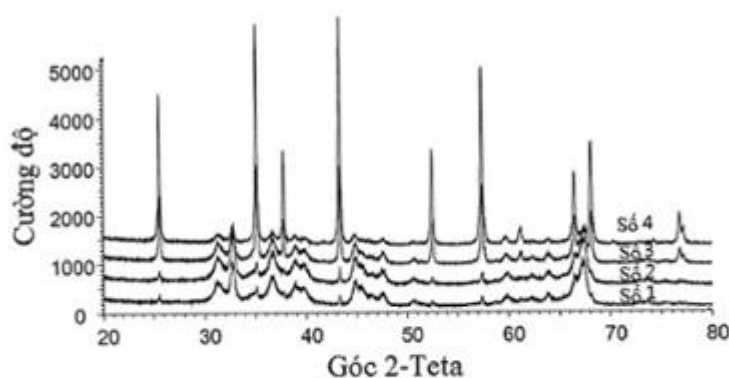
1-0038555

(51)<sup>2021.01</sup> B01J 21/04; B01J 21/08; B01J 23/58; (13) B  
C07C 5/333; B01J 35/00; B01J 35/02;  
B01J 35/10; C07C 5/32; B01J 21/06;  
B01J 23/62

(21) 1-2018-01446 (22) 06/02/2018  
(86) PCT/KR2018/001532 06/02/2018 (87) WO2018/097701 31/05/2018  
(30) 10-2018-0012719 01/02/2018 KR  
(45) 25/01/2024 430 (43) 25/02/2021 395  
(73) HYOSUNG CHEMICAL CORPORATION (KR)  
235, Banpo-daero, Seocho-gu, Seoul, 06578, Republic of Korea  
(72) JO Bu Young (KR); KIM Won Il (KR).  
(74) Công ty TNHH Tư vấn Phạm Anh Nguyên (ANPHAMCO CO.,LTD.)

#### (54) CHẤT XÚC TÁC KHỬ HYĐRO VÀ PHƯƠNG PHÁP KHỬ HYĐRO CỦA HYĐROCACBON

(57) Sáng chế đề cập đến chất xúc tác khử hydro gồm kim loại nhóm platin, kim loại phụ trợ, và thành phần kim loại kiềm hoặc kim loại kiềm thổ được mang trên chất mang, trong đó tỷ lệ mol của platin với kim loại phụ trợ là 0,5-1,49, và chất xúc tác có lượng axit từ 20 đến 150  $\mu$  mol KOH/g chất xúc tác khi được chuẩn độ bằng KOH. Chất xúc tác khử hydro theo sáng chế có thể ngăn chặn việc gia tăng nhanh chóng sự hình thành cốc khi tỷ lệ hydro/hydrocacbon trong phản ứng khử hydro giảm, do đó làm tăng năng suất của quá trình. Theo đó, có thể vận hành quá trình trong điều kiện mà tỷ lệ hydro/hydrocacbon trong phản ứng khử hydro bị giảm, qua đó cải thiện tính kinh tế của quá trình. Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến phương pháp khử hydro của hydrocacbon.



|                      | Số 1   | Số 2   | Số 3    | Số 4    |
|----------------------|--------|--------|---------|---------|
| Nhiệt độ nung (°C)   | 1,060  | 1,080  | 1,090   | 1,100   |
| Thời gian nung (giờ) | 2      | 2      | 2       | 2       |
| $\theta : \alpha$    | 97 : 3 | 94 : 6 | 61 : 39 | 25 : 75 |

### **Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập**

Sáng chế đề cập đến chất xúc tác được sử dụng để khử hydro của hydrocacbon, và cụ thể hơn là đề cập đến chất xúc tác khử hydro thể hiện một tỉ số mol của platin thấp và lượng axit giảm, làm giảm cốc, do đó cải thiện hiệu suất hoạt động lâu dài của chất xúc tác, và cho phép quá trình khử hydro hoạt động theo một điều kiện trong đó tỷ lệ hydro được giảm, qua đó nâng cao năng suất của quá trình.

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

Phương pháp khử hydro của alkan có xúc tác sử dụng để sản xuất alken (olefin hydrocacbon) là một quá trình chuyển đổi hydrocacbon quan trọng và biết đến rộng rãi trong ngành công nghiệp lọc dầu. Lý do cho điều này là alken thường có tác dụng như là chất trung gian trong việc sản xuất các sản phẩm chuyển đổi hydrocacbon có giá trị hơn khác. Ví dụ, propylen có thể được sử dụng trong sản xuất polyme và propylen glycol, butylen có thể được sử dụng trong sản xuất nhiên liệu động cơ có tỷ lệ octan cao, và isobutylen có thể được sử dụng để sản xuất metyl-t-butyl ete, là chất phụ gia xăng.

Việc khử hydro của khí hydrocacbon, như sự khử hydro có xúc tác của alkan, được thực hiện ở nhiệt độ cao từ 550°C trở lên. Vì phản ứng xúc tác được thực hiện ở nhiệt độ cao, nó đi kèm với các phản ứng phụ, chẳng hạn như sự phân ly bằng nhiệt và tạo thành cốc. Sự xuất hiện thêm phản ứng phụ như vậy trở thành một yếu tố quan trọng đánh giá tính chọn lọc và hoạt động của chất xúc tác. Sự hình thành cốc là phản ứng phụ gây ra việc vật liệu xúc tác hoạt tính được bao phủ bởi cốc, khiến nó không thể tiếp xúc với chất phản ứng, do đó làm giảm tổng lượng chuyển đổi của chất phản ứng. Hơn nữa, khi sự hình thành cốc xảy ra, nó sẽ ngăn chặn sự đi vào các lỗ xốp trong chất xúc tác, do đó thúc đẩy quá trình khử của vật liệu hoạt tính trong các lỗ xốp.

Công bố đơn sáng chế Mỹ số 2015/0202601 A1 bộc lộ một chất xúc tác khử hydro của alkan gồm : một kim loại nhóm IIIA được chọn từ gali, indi, tali, và các hỗn hợp của chúng; kim loại quý nhóm VIII được lựa chọn từ platin, paladi, rodi, iridi, ruteni, osmi, và các hỗn hợp của chúng; ít nhất một chất phụ gia được lựa chọn từ sắt, crom, vanadi, và các hỗn hợp của chúng; một chất xúc tác tùy chọn kim loại được lựa chọn từ natri, kali, rubidi, xesi, magie, canxi, stronti, bari, và hỗn hợp của chúng; và một chất nền xúc tác được lựa chọn từ silica, alumin, hỗn hợp silica-alumin, alumin biến đổi đất hiếm, và các hỗn hợp của chúng.

Công bố đơn sáng chế Hàn Quốc số 2014-0123929 bộc lộ một chất xúc tác khử hydro cho hydrocacbon, bao gồm: một phức hợp nano có chứa thành phần thuộc nhóm VIII; một thành phần thuộc nhóm IVA và chất định vị có chứa lưu huỳnh; một thành phần

kiềm; một thành phần halogen; và một chất nền có lõi trong là alpha alumin và một lớp ngoài bao gồm một hỗn hợp gồm gama alumin và delta alumin.

Các sáng chế đã biết liên quan đến các chất xúc tác khử hydro chủ yếu là đề cập đến các loại thành phần và chất nền xúc tác hoạt động, và vẫn không có nội dung liên quan đến lượng axit mà là một trong những đặc tính vật lý của chất xúc tác. Do đó, cần phải phát triển một chất xúc tác khử hydro có lượng axit trong một phạm vi thích hợp và rất tốt xét về khía cạnh hoạt động xúc tác, tính chọn lọc, và sự ổn định chống lại sự hình thành cốc.

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

Người nộp đơn đã phát hiện ra rằng khi tỷ lệ mol của platin và kim loại phụ trợ trong chất xúc tác được hạ xuống, hiệu quả thúc đẩy của platin và kim loại phụ trợ có thể được tối ưu hóa, do đó nâng cao hiệu suất hoạt động của chất xúc tác. Hơn nữa, khi lượng axit của chất xúc tác được kiểm soát trong một phạm vi cụ thể, quá trình khử hydro có thể được thực hiện trong một điều kiện mà tỷ lệ hydro/hydrocacbon giảm, qua đó cải thiện đáng kể năng suất của quá trình. Cụ thể, người nộp đơn đã phát hiện ra rằng chất xúc tác có lượng axit trong phạm vi của sáng chế tạo ra sự hình thành cốc thấp hơn, ổn định lâu dài tốt hơn, hoặc hoạt tính cao hơn.

Mục đích của sáng chế này là đề xuất chất xúc tác khử hydro hữu ích cho việc khử hydro của hydrocacbon, có tỷ lệ mol của platin thấp và lượng axit xác định trước.

Một mục đích nữa của sáng chế là đề xuất chất xúc tác thích hợp cho sự khử hydro, cho phép tăng hiệu suất hoạt động dài hạn, sự hình thành cốc thấp, năng suất rất tốt.

Một mục đích khác nữa của sáng chế này là đề xuất phương pháp khử hydro để tăng hiệu quả hoạt động lâu dài của chất xúc tác, sự hình thành cốc là thấp và năng suất của quá trình là rất tốt.

Một khía cạnh của sáng chế này để đạt được mục đích trên là đề cập đến chất xúc tác khử hydro gồm một kim loại nhóm platin, một kim loại phụ trợ, và một thành phần kim loại kiềm hoặc kim loại kiềm thổ có chất nền trên một chất mang, trong đó tỷ lệ mol của platin với kim loại phụ trợ là từ 0,5 đến 1,49, và chất xúc tác có lượng axit từ 20 đến 150  $\mu\text{mol KOH/g}$  chất xúc tác khi được chuẩn độ bằng KOH.

Chất xúc tác bao gồm, tính trên tổng khối lượng của chất xúc tác, 0,3 đến 0,8% khối lượng của platin và 0,4 đến 0,9% khối lượng kim loại kiềm hoặc kim loại kiềm thổ có chất nền trên một chất mang.

Chất xúc tác có mật độ khối từ 0,55 đến 0,9g/cm<sup>3</sup> và kích thước trụ từ 1,2 đến 2,5 mm.

Chất mang của chất xúc tác có phân phối hai một kích thước lỗ xốp bao gồm cả lỗ trung bình có kích thước lỗ xốp trung bình là 5 đến 100 nm và thể tích lỗ xốp từ 0,05 đến 2 cm<sup>3</sup>/g và các lỗ lớn có kích thước lỗ xốp trung bình từ 0,1 đến 20  $\mu\text{m}$  và tổng thể tích lỗ xốp từ 0,05 đến 3 cm<sup>3</sup>/g.

Theo sáng chế, tỷ lệ mol của platin với kim loại phụ trợ trong chất xúc tác khử hydro được hạ xuống, để hiệu quả thúc đẩy của kim loại phụ trợ và platin có thể được tối ưu hóa để tăng năng suất propylen, và do đó sự hình thành cốc có thể được giảm xuống để nâng cao hiệu suất hoạt động lâu dài của chất xúc tác.

Chất xúc tác khử hydro theo sáng chế có thể tạo sự biến đổi hydrocacbon và tính chọn lọc cao, hiệu suất và tính ổn định cao, khả năng kháng hình thành cốc được cải thiện và dễ dàng loại bỏ cốc.

Hơn nữa, theo sáng chế, lượng axit của chất xúc tác khử hydro được kiểm soát trong phạm vi cụ thể làm cho có thể ngăn sự hình thành cốc tăng lên nhanh chóng khi tỷ lệ hydro/hydrocacbon trong phản ứng khử hydro giảm. Theo đó, tạo khả năng hoạt động quá trình này dưới điều kiện trong đó tỷ lệ hydro/hydrocacbon giảm, do đó năng suất của quá trình này được tăng lên, do đó cải thiện tính kinh tế của quá trình.

Chất xúc tác theo sáng chế có mật độ khối tăng, do đó khối lượng của chất xúc tác được đưa vào mỗi đơn vị thể tích chất phản ứng có thể tăng và do đó hiệu suất của chất phản ứng có thể được cải thiện, từ đó nâng cao năng suất của quá trình.

#### **Mô tả vắn tắt hình vẽ**

Hình 1 là hình vẽ thể hiện kết quả đo độ kết tinh của một chất mang chất xúc tác (alumin) theo sáng chế bằng cách sử dụng phương pháp phân tích tia X.

#### **Mô tả chi tiết sáng chế**

Sáng chế sẽ được mô tả chi tiết dưới đây.

Lưu ý rằng thuật ngữ "bao gồm" được sử dụng ở đây không loại trừ sự có mặt của chi tiết khác. Tương tự như vậy, cũng được hiểu rằng khái niệm "bao gồm hoặc bao gồm các bước nhất định" trong phần mô tả phương pháp bao gồm các bước nhất định không loại trừ sự bao gồm của một bước khác.

Chất xúc tác khử hydro theo phương án ưu tiên của sáng chế là chất xúc tác khử hydro gồm một kim loại nhóm platin, một kim loại phụ trợ, và một thành phần kim loại kiềm hoặc kim loại kiềm thổ có chất nền trên một chất mang, trong đó tỷ lệ mol của platin với kim loại phụ trợ là 0,5-1,49, và chất xúc tác có một lượng axit là 20-150  $\mu\text{mol}$  KOH/g chất xúc tác khi được chuẩn độ bằng KOH.

Trong sáng chế này, lượng axit là chỉ số của thành phần axit tự do trên chất mang chất xúc tác và được thể hiện bằng lượng ( $\mu\text{mol}$ ) kali hydroxit (KOH) trung hòa bởi các vị trí axit có trong 1 g chất mang chất xúc tác.

Nếu lượng axit của chất xúc tác trong sáng chế ít hơn 20  $\mu\text{mol}$  KOH/g, sẽ rất khó để phân tán pha hoạt hóa kim loại do không đủ các vị trí axit trong chất xúc tác. Nếu tăng lượng axit lên trên 150  $\mu\text{mol}$  KOH/g, việc tạo ra khí metan, ethylen và etan là phản ứng phụ, có thể được thúc đẩy do sự có mặt của một lượng dư thừa vị trí axit trong chất xúc tác khiến cho tính chọn lọc giảm, và các sản phẩm phụ có thể liên kết mạnh với chất phản

ứng hoặc sản phẩm do đó làm tăng quá trình hình thành cốc mà giảm hoạt tính của chất xúc tác, do đó làm giảm hiệu suất của chất xúc tác.

Khi tỷ lệ hydro/hydrocacbon ( $H_2/HC$ ) trong quá trình khử hydro của hydrocacbon được giảm xuống, sự gia tăng nhanh chóng sự hình thành cốc xuất hiện. Tuy nhiên, khi lượng axit của chất xúc tác được kiểm soát trong phạm vi xác định ở trên, có thể ngăn ngừa sự hình thành cốc tăng nhanh ngay cả khi tỷ lệ hydro/hydrocacbon giảm. Theo đó, việc sử dụng chất xúc tác theo sáng chế khiến cho có thể thực hiện quá trình khử hydro trong điều kiện tỷ lệ hydro/hydrocacbon giảm, do đó năng suất của quá trình khử hydro được tăng lên, do đó làm tăng đáng kể năng suất quá trình.

Trong sáng chế này, lượng axit của chất xúc tác có thể được kiểm soát bằng nhiều phương pháp khác nhau. Trong phương pháp đầu tiên, lượng axit có thể giảm bằng cách kiểm soát nhiệt độ và thời gian xử lý nhiệt của chất xúc tác để phân hủy nhiệt nhóm -OH có trên bề mặt chất xúc tác do đó làm giảm số lượng nhóm -OH. Trong phương pháp thứ hai, lượng axit có thể giảm bằng cách tăng hàm lượng của các kim loại phụ trợ để giảm các vị trí axit trên kim loại nhóm platin và các vị trí axit trên bề mặt chất xúc tác bằng cách bất hoạt hoặc hình thành hợp kim. Tuy nhiên, nếu kim loại phụ trợ được sử dụng ở lượng quá mức, nó có thể bao phủ bề mặt của kim loại nhóm platin do đó làm giảm hiệu suất của chất xúc tác. Vì lý do này, kim loại phụ trợ nên được sử dụng trong một lượng phù hợp. Trong phương pháp thứ ba, lượng axit của chất xúc tác có thể giảm bằng cách tăng hàm lượng kim loại kiềm hoặc kim loại kiềm thổ để trung hòa các vị trí axit còn lại của chất xúc tác. Ngoài ba phương pháp này, lượng axit của chất xúc tác cũng có thể thay đổi một cách nhạy cảm với sự thay đổi trong hàm lượng và tỷ lệ kim loại nhóm platin, kim loại phụ trợ và kim loại kiềm hoặc kim loại kiềm thổ, và lượng axit của chất xúc tác cũng có thể được kiểm soát bằng phương pháp, chẳng hạn như đưa vào một chất đồng xúc tác mới thứ tư.

Kim loại chính của chất xúc tác theo sáng chế là kim loại nhóm platin. Thành phần kim loại nhóm platin có thể bao gồm một thành phần kim loại quý, chẳng hạn như platin, paladi, ruteni, rodi, iridi, hoặc hỗn hợp của chúng. Kim loại nhóm platin có thể tồn tại trong chất xúc tác khử hydro như một hợp chất, như oxit, sulfua, halogen, oxyhalit hoặc tương tự, trong sự kết hợp hóa học với một hoặc nhiều thành phần khác của hợp chất, hoặc như một kim loại dạng nguyên tố. Hợp chất platin chiếm từ 0,3 đến 0,8% khối lượng, được tính trên cơ sở nguyên tố, của chất xúc tác khử hydro.

Chất xúc tác khử hydro theo sáng chế là một chất xúc tác có tỷ lệ mol của platin với kim loại phụ trợ thấp. Tỷ lệ mol của platin với kim loại phụ trợ trong chất xúc tác khử hydro tốt hơn là 0,5 đến 1,49. Nếu tỷ lệ mol của platin với kim loại phụ trợ thấp hơn 0,5 thì sự tương tác giữa platin và kim loại phụ trợ sẽ giảm, và do đó, việc sản xuất hợp kim Pt-Sn có hiệu suất xúc tác rất tốt sẽ giảm, dẫn đến làm giảm hiệu suất của chất xúc tác. Đặc biệt, sự hình thành cốc sẽ tăng lên, dẫn đến sự giảm hiệu suất dài hạn của chất xúc tác và giảm tính chọn lọc propylen của chất xúc tác. Nếu tỷ lệ mol của platin đối với kim loại phụ trợ

cao hơn 1,49, kim loại phụ trợ sẽ được phủ lên một phần bề mặt của platin do đó có thể giảm hoạt tính khử hydro của chất xúc tác.

Chất xúc tác theo sáng chế bao gồm 0,3 đến 0,8% khối lượng platin và 0,4 đến 0,9% khối lượng của kim loại kiềm hoặc kim loại kiềm thổ. Nếu hàm lượng của các thành phần platin là ít hơn 0,3% khối lượng, hoạt tính khử hydro của chất xúc tác có thể làm giảm, và nếu hàm lượng của thành phần platin là hơn 0,8% khối lượng, tính chọn lọc propylen có thể giảm do việc crackinh các hydrocacbon bởi platin.

Trong khi đó, nếu hàm lượng của thành phần kim loại kiềm hoặc kim loại kiềm thổ là ít hơn 0,4% khối lượng, lượng axit của chất mang có thể làm tăng do đó sự crackinh và sự hình thành cốc có thể tăng, dẫn đến sự suy giảm tính chọn lọc trong quá trình khử hydro, và nếu hàm lượng thành phần kim loại kiềm hoặc kim loại kiềm thổ hơn 0,9% khối lượng, hoạt tính của chất xúc tác có thể bị giảm cho nên chuyển hóa khử hydro có thể giảm.

Chất xúc tác theo sáng chế tốt hơn là có mật độ khối từ 0,55 đến 0,9 g/cm<sup>3</sup>. Mật độ khối của chất xúc tác là một yếu tố xác định lượng nạp của chất xúc tác đưa vào quá trình, do đó xác định tổng mật độ hoạt hóa của chất xúc tác được đưa vào quá trình. Nếu mật độ khối của chất xúc tác thấp hơn 0,55 g/cm<sup>3</sup>, hiệu suất của quá trình có thể giảm do khối lượng nạp chất xúc tác vào trong chất phản ứng giảm xuống và nếu mật độ lớn hơn 0,9 g/cm thì kích thước của các lỗ xốp trong chất xúc tác có thể trở nên nhỏ hơn khiến cho sự kháng khối lượng chuyển đổi của chất phản ứng có thể tăng lên, dẫn đến sự suy giảm hiệu suất của chất xúc tác.

Chất xúc tác theo sáng chế bao gồm các hạt hình cầu có kích thước trụ từ 1,2 đến 2,5 mm. Các hạt mang hình cầu có thể được liên tục điều chế bằng phương pháp tạo giọt trong dầu được biết đến rộng rãi. Theo phương pháp này, các hạt mang hình cầu có thể được điều chế bằng bất kỳ kỹ thuật nào đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật. Ví dụ, một chất mang xúc tác alumin hình cầu có thể được điều chế bằng phương pháp bao gồm: phản ứng axit clohydric với kim loại nhôm tạo thành huyền phù đặc alumin với alumin Ziegler hoặc alumin hydrosol; kết hợp hydrosol thu được hoặc huyền phù đặc với một chất gel phù hợp; và thả hỗn hợp kết quả từng giọt vào một bồn dầu được duy trì ở nhiệt độ cao. Khi giọt hỗn hợp tạo thành hình cầu, các dạng cầu này sau đó được lấy ra và xử lý làm ngưng kết và làm khô để cải thiện hơn các đặc tính vật lý của chất nền. Sau đó, các hạt ngưng kết và gel thu được được rửa sạch và nung chảy, bằng cách đó có được chất mang tinh thể hình cầu alumin.

Nếu kích thước trụ của chất xúc tác là nhỏ hơn 1,2 mm, một vấn đề có thể phát sinh là việc cốc được hình thành trong chất xúc tác trong suốt quá trình hoạt động trên nền chất phản ứng xúc tác dễ tăng nhanh chóng tăng áp lực khi đi qua của chất phản ứng. Do vấn đề này, tuổi thọ của chất xúc tác có thể giảm, hoặc để ngăn ngừa sự hình thành cốc, nhiệt độ phản ứng phải được hạ xuống khiến cho quá trình bị vận hành trong những điều kiện

mà năng suất thấp. Ngược lại, nếu kích thước trụ của chất mang lớn hơn 2,5 mm, các vấn đề có thể phát sinh là sức kháng đối với sự chuyển khối lượng từ bề mặt vào bên trong của chất xúc tác xảy ra làm giảm hiệu suất của chất xúc tác, và khó khăn để hoàn toàn loại bỏ cốc được hình thành trong chất xúc tác, trong quá trình tái sinh chất xúc tác, và do đó vấn đề trong quá trình tái tạo chất xúc tác là sự tích tụ cốc trong chất xúc tác.

Kim loại phụ trợ được sử dụng có thể được lựa chọn từ các nhóm bao gồm thiếc, gecmani, gali, indi, kẽm và mangan, và đặc biệt tốt hơn là thiếc. Kim loại kiềm hoặc kim loại kiềm thổ được sử dụng có thể được lựa chọn từ nhóm gồm canxi, kali, natri, magie, liti, stronti, bari, radi và berily.

Chất xúc tác theo sáng chế có thể bao gồm thêm, dựa trên tổng khối lượng chất xúc tác, 0,1 đến 3,0% khối lượng của thành phần halogen. Thành phần halogen được chọn từ nhóm gồm clo, phospho, và flo được sử dụng, đặc biệt tốt hơn là clorua. Nếu hàm lượng halogen là ít hơn 0,1% khối lượng, tốc độ hình thành cốc trên chất xúc tác có thể tăng nhanh chóng, sự tái sinh của chất xúc tác cốc có thể giảm, và sự phân tán của platin trong quá trình tái sinh chất xúc tác có thể giảm. Nếu hàm lượng halogen là hơn 3,0% khối lượng, hoạt tính của chất xúc tác có thể giảm do ngộ độc kim loại quý bởi halogen. Cụ thể, thành phần halogen, đặc biệt là clo, liên kết với nguyên tử nhôm của chất mang alumin để khử hoạt tính axit Lewis của alumin để tạo thuận lợi cho sự giải phóng sản phẩm, qua đó thể hiện tác dụng ức chế sự hình thành cốc. Như vậy, cốc có thể được hình thành sao cho phản ứng được hoàn thành với cốc hấp phụ trên chính chất mang hoặc sản phẩm chính/sản phẩm phụ được hình thành tại các vị trí hoạt động hóa có thể tràn lên và lắng đọng trên chất mang và các phản ứng tạo cốc xảy ra. Tuy nhiên, khi axit Lewis của chất mang bị mất hoạt tính để tạo thuận lợi cho sự giải phóng sản phẩm, lượng cốc lắng trên chất mang có thể giảm nên sự hình thành cốc có thể giảm. Bên cạnh đó, thành phần halogen dùng để kiểm soát quá trình nung kết của platin trong quá trình tái sinh chất xúc tác.

Chất mang được sử dụng trong chất xúc tác theo sáng chế có thể được lựa chọn từ nhóm gồm  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  và hỗn hợp của chúng, và tốt nhất là alumin. Độ kết tinh teta của alumin là một yếu tố xác định mức độ hình thành cốc. Chất mang alumin ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) tốt nhất bao gồm pha tinh thể teta từ 90% đến 100% và pha tinh thể alpha hoặc gama 0% đến 10%. Khi sử dụng gama-alumin, các phản ứng phụ có thể tăng lên do các vị trí axit của chính alumin và sự thay đổi tính chất cấu trúc của alumin, như thay đổi độ kết tinh của alumin và giảm diện tích bề mặt riêng của alumin, có thể diễn ra trong thời gian phản ứng. Mặt khác, alpha-alumin có thể làm giảm sự phân tán kim loại quý do diện tích bề mặt riêng thấp của nó và có thể làm giảm tổng diện tích hoạt động của platin, dẫn đến hoạt tính xúc tác thấp. Vì những lý do này, chất mang alumin tốt hơn có hàm lượng pha tinh thể teta là 90% trở lên.

Những chú ý quan trọng trong sáng chế là sự phân bố kích thước của lỗ lớn trên một đơn vị khối lượng chất xúc tác, tổng thể tích lỗ lớn, sự phân bố đồng đều của chúng, sự phân bố kích cỡ của lỗ trung bình trong lỗ lớn, và tổng thể tích của lỗ trung bình. Chất mang có sự phân bố kích thước lỗ xốp hai một bao gồm cả lỗ trung bình có kích thước lỗ xốp trung bình từ 5 đến 100 nm và tổng thể tích lỗ xốp 0,05 đến 2 cm<sup>3</sup>/g, và lỗ lớn có kích thước lỗ xốp trung bình 0,1-20  $\mu$ m và tổng thể tích lỗ xốp từ 0,05 đến 3 cm<sup>3</sup>/g. Do đặc tính phân bố kích thước lỗ xốp hai một, chất xúc tác của sáng chế đã cho thấy hoạt tính được cải thiện trong phản ứng khử hydro và dễ dàng tái tạo.

Thể tích lỗ xốp và kích thước lỗ xốp của chất mang là các yếu tố quyết định hệ số truyền tải khối lượng của các chất phản ứng và các sản phẩm. Trong trạng thái có tốc độ phản ứng cao, độ bền tán xạ của vật liệu xác định tốc độ phản ứng tổng thể. Vì lý do này, một chất mang có kích thước lỗ lớn là thuận lợi để duy trì hoạt tính của chất xúc tác ở mức cao. Theo đó, khi một chất mang có kích thước lỗ lớn được sử dụng, nó trở nên không nhạy cảm với sự tích tụ của cốc, và sẽ thể hiện tốc độ truyền tải khối lượng lớn, và do đó cho thấy hoạt tính phản ứng cao thậm chí với tốc độ không gian theo thể tích chất lỏng theo đơn vị thời gian giờ tăng (LHSV). Nếu kích thước lỗ xốp của chất mang nhỏ hơn 5 nm, tốc độ truyền tải khối lượng sẽ giảm, và kích thước lỗ xốp của chất mang lớn hơn 20  $\mu$ m, độ bền của chất mang sẽ giảm xuống. Cụ thể, khi kích thước lỗ xốp nhỏ hơn 10 nm, sự khuếch tán Knudsen xuất hiện, và khi kích thước lỗ xốp là 10 đến 1000 nm, sự khuếch tán chuyển tiếp xuất hiện, và kích thước lỗ xốp lớn hơn 1000 nm, sự khuếch tán khối xuất hiện. Theo đó, một chất mang có kích thước lỗ lớn từ 1  $\mu$ m hoặc cao hơn có tốc độ truyền tải khối lượng lớn hơn gấp 20 lần so với chất mang có kích thước lỗ xốp là 10 nm. Bên cạnh đó, nếu lỗ lớn kích thước quá lớn, diện tích bề mặt có khả năng tạo nền cho vật liệu hoạt tính xúc tác có thể giảm, và vì lý do này, sự phân tán của kim loại có thể giảm, và do đó hiệu suất của chất xúc tác có thể giảm. Hơn nữa, nếu thể tích lỗ xốp quá lớn, độ dày của thành xác định các lỗ xốp của chất xúc tác có thể giảm xuống làm cho độ bền của chất xúc tác có thể giảm, và dẫn đến vấn đề trong quá trình gây ra bởi sự thất bại của chất xúc tác trong quá trình vận hành.

Chất mang có diện tích bề mặt riêng từ 50 đến 170 m<sup>2</sup>/g. Nếu diện tích bề mặt riêng của nền mang dưới 50 m<sup>2</sup>/g, sự phân tán thành phần kim loại hoạt hóa sẽ giảm. Nếu diện tích bề mặt riêng là hơn 170 m<sup>2</sup>/g, độ tinh thể gamma của alumin sẽ được duy trì ở mức cao làm tăng các phản ứng phụ.

Chất xúc tác theo sáng chế tốt hơn là có độ bền từ 15 đến 70 N, và có thể có độ bền tăng lên để nó rắn hóa ngay cả khi nó được tái tạo hoặc tuần hoàn. Nếu độ bền của chất xúc tác thấp hơn 15 N, nó có thể dễ dàng bị phá vỡ, điều này khiến cho nó khó áp dụng cho một hệ thống phản ứng liên tục. Vì chất xúc tác khử hydro đi kèm với sự hình thành cốc, nó được tái tạo bằng cách đốt cốc qua quá trình oxy hóa sau một phản ứng xác định trước. Trong quá trình này, có thể xảy ra hiện tượng gián đoạn nhiệt. Khi chất xúc tác lưu

thông để vận hành, ma sát hoặc tác động có thể được áp dụng trong quá trình vận chuyển. Trong trường hợp sử dụng một chất xúc tác yếu chống tác động, nó sẽ cản trở dòng sản phẩm và làm tăng áp suất bên trong của chất phản ứng, giảm không mong muốn sự chuyển biến xúc tác. Do đó chất xúc tác có độ bền cao rất thuận lợi xét về hoạt động của quá trình.

Tỷ lệ mol của platin trong chất xúc tác khử hydro theo sáng chế được giảm xuống còn 0,5 - 1,49, và do đó tác động thúc đẩy của kim loại phụ trợ và platin có thể được tối ưu hóa để làm tăng sản lượng propylen và do đó cải thiện hiệu suất hoạt động lâu dài của chất xúc tác thông qua giảm sự hình thành cốc. Hơn nữa, lượng axit của chất xúc tác được kiểm soát trong một phạm vi xác định trước, và do đó có thể ngăn ngừa sự hình thành cốc không tăng lên nhanh chóng khi tỷ lệ hydro/hydrocacbon trong phản ứng khử hydro của hydrocacbon được giảm, để có thể vận hành quá trình trong điều kiện trong đó tỷ lệ hydro/hydrocacbon giảm và do đó năng suất của quá trình có thể tăng, từ đó cải thiện tính kinh tế của quá trình.

Một khía cạnh khác của sáng chế này là đề xuất phương pháp để khử hydro ở hydrocacbon, bao gồm bước đưa các hydrocacbon tiếp xúc với một chất xúc tác khử hydro gồm một kim loại nhóm platin, một kim loại phụ trợ, và một kim loại kiềm hoặc kim loại kiềm thổ có chất nền trên một chất mang, trong đó tỷ lệ mol của platin với kim loại phụ trợ là 0,5 đến 1,49, và chất xúc tác có lượng axit 20 đến 150  $\mu\text{mol KOH/g}$  chất xúc tác khi được chuẩn độ bằng KOH.

Phương pháp của sáng chế này có thể được áp dụng cho việc khử hydro ở hydrocacbon mạch thẳng, như etan, propan, n-butan, pentan, hexan, heptan hoặc octan. Ví dụ, phương pháp của sáng chế này có thể được sử dụng như là một quá trình sản xuất propylen bằng cách khử hydro của propan, nhưng không nhất thiết giới hạn bởi quá trình này.

Phương pháp khử hydro ở hydrocacbon theo sáng chế cho thấy sự giảm một ít hiệu suất của chất xúc tác ngay trong các điều kiện phản ứng nghiêm ngặt và cho thấy những ảnh hưởng cải thiện về tính ổn định sử dụng lâu dài ngay cả khi chất xúc tác bị bất hoạt trầm trọng. Khi propan được khử hydro ở nhiệt độ cao với sự có mặt của chất xúc tác khử hydro ở sáng chế, chất xúc tác có thể tăng chuyển đổi propan, tính chọn lọc với propylen và năng suất propylen.

#### **Ví dụ thực hiện sáng chế**

Sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn dưới đây qua các ví dụ. Tuy nhiên, các ví dụ này chỉ nhằm để minh họa các phương án cụ thể và phạm vi của sáng chế không giới hạn bởi các ví dụ này.

Ví dụ điều chế chất xúc tác khử hydro

Alumin dạng cầu có dạng tinh thể gama, điều chế theo sáng chế Mỹ số 4.542.113, được biến đổi bằng nhiệt trong một lò điện dạng ống (lò nhiệt Hàn Quốc có sẵn) ở 1060°C trong 6 giờ với tốc độ dòng khí là 300 ml/phút, và sau đó được sử dụng như một chất mang chất xúc tác. Độ tinh thể của kết quả alumin được đo bằng phân tích tia X. Các kết quả đo được hiển thị trong hình 1, và alumin có độ kết tinh teta từ 90% trở lên.

Như có thể thấy trong hình 1, tỷ lệ của alumin giai đoạn teta trong chất xúc tác đã thay đổi với sự thay đổi nhiệt độ biến đổi vì nhiệt của chất xúc tác. Tỷ lệ các giai đoạn alumin trong chất xúc tác được kiểm soát bằng cách kiểm soát xấp xỉ nhiệt độ và thời gian biến đổi vì nhiệt.

Sử dụng chất mang alumin biến đổi vì nhiệt, một chất xúc tác được điều chế bằng nhiệt độ phòng/độ hấp thụ nhiệt độ tăng cao. Cụ thể, 0,0717g thiếc clorua ( $\text{SnCl}_2$ , > 99%, Sigma), 0,5714 g axit clohidric ( $\text{HCl}$ , > 35%, JUNSEI), và 0,0714 g axit nitric ( $\text{HNO}_3$ , 70%, Yakuri) được hòa tan trong 24 g nước cất, và sau đó được mang trên 20 g alumin biến đổi vì nhiệt. Các dung dịch nền được sấy khô sử dụng một thiết bị bay hơi quay (Công ty khoa học HAHNSHIN), được khuấy tại 25 vòng/phút ở nhiệt độ phòng cho 1,5 giờ, và sau đó sấy khô bằng cách quay ở 25 vòng/phút giảm áp suất tại 80°C trong 1,5 giờ. Với phương pháp sấy hoàn thành, nó được sấy khô trong lò ở 105°C trong 15 giờ, và xử lý nhiệt tại một lò nhiệt ở 700°C trong 3 giờ. Sau đó, 15 g alumin có nền thiếc đã được thêm vào dung dịch 0,3319 g axit chloroplatinic ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99.95%, Aldrich), 0,2143 g axit hydrochloric và 0,0536 g axit nitric trong 18,0552 g nước cất để dung dịch được mang trên alumin. Các dung dịch nền được sấy khô sử dụng một thiết bị bay hơi quay, được khuấy tại 25 vòng/phút ở nhiệt độ phòng trong 1,5 giờ, và sau đó sấy khô bằng cách quay ở 25 vòng/phút giảm áp suất tại 80°C trong 1,5 giờ. Nó được tiếp tục sấy khô trong lò nhiệt ở 105°C trong 15 giờ, và xử lý nhiệt tại một lò nhiệt tại 600°C trong 3 giờ. Sau đó, 10 g thiếc/platin hỗ trợ alumin đã được thêm vào một dung dịch 0,1933 g kali nitrat ( $\text{KNO}_3$ , > 99%, Sigma-Aldrich) và 0,1629 g axit clohydric trong 12,1136 g nước cất để các dung dịch được mang trên alumin. Các dung dịch nền được sấy khô sử dụng một thiết bị bay hơi quay, được khuấy tại 25 vòng/phút ở nhiệt độ phòng trong 1,5 giờ, và sau đó sấy khô bằng cách quay ở 25 vòng/phút giảm áp suất tại 80°C. Nó được tiếp tục sấy khô trong lò ở 105°C trong 15 giờ, và xử lý nhiệt trong lò nhiệt tại 600°C trong 3 giờ, từ đó điều chế một chất xúc tác khử.

Sử dụng các chất mang alumin có các tính chất vật lý khác nhau (tỷ lệ mol của platin với kim loại phụ trợ, và lượng axit) như thể hiện trong bảng 1 dưới đây, các chất xúc tác được điều chế theo phương pháp điều chế được mô tả trên.

Trong quá trình điều chế chất xúc tác, lượng axit của chất xúc tác được kiểm soát bằng cách kiểm soát nhiệt độ biến đổi vì nhiệt và thời gian hoặc kiểm soát các thành phần của kim loại phụ trợ và kim loại kiềm hoặc kim loại kiềm thổ.

#### Ví dụ từ 1 đến 14

Như thể hiện trong bảng 1 dưới đây, các chất xúc tác khử hydro khác nhau đã được điều chế, trong đó tỷ lệ mol của platin với kim loại phụ trợ hoặc lượng axit được bao gồm trong phạm vi của sáng chế.

#### Ví dụ so sánh 1 đến 4

Như trình bày trong Bảng 1 dưới đây, chất xúc tác khử hydro đã được điều chế, trong đó tỷ lệ mol của platin với kim loại phụ trợ hoặc lượng axit là không thuộc phạm vi của sáng chế.

#### Ví dụ so sánh 5 đến 8

Như được trình bày trong Bảng 2 dưới đây, các chất xúc tác khử hydro được điều chế để có các lượng axit khác nhau bằng cách thay đổi nhiệt độ biến đổi vì nhiệt giữa các điều kiện điều chế chất xúc tác, trong đó tỷ lệ mol của platin với kim loại phụ trợ là không thuộc phạm vi của sáng chế.

#### Phương pháp để đánh giá hiệu suất chất xúc tác

Hoạt tính của chất xúc tác khử hydro hóa theo sáng chế đã được đánh giá theo phương pháp sau đây. 3,2 mL của từng chất xúc tác được điều chế trong các ví dụ từ 1 đến 14 và các ví dụ so sánh 1 đến 8 được đưa vào một chất phản ứng thạch anh 7mL, và một hỗn hợp khí propan và hydro được cho vào mỗi chất phản ứng và đã có phản ứng khử hydro. Phản ứng khử được thực hiện trong điều kiện nhiệt độ khi tỷ lệ hydro và propan được duy trì trong khoảng từ 0,2 đến 0,5: 1 và các điều kiện sau được duy trì: nhiệt độ phản ứng là 620°C; áp suất tuyệt đối là 1,5 atm; và tốc độ không gian theo thể tích chất lỏng theo đơn vị thời gian giờ tăng (LHSV) trong 15 giờ<sup>-1</sup>. Sau phản ứng, thành phần khí được phân tích sử dụng một máy sắc ký khí kết nối với chất phản ứng, và sự chuyển đổi propan, tính chọn lọc của propylen trong sản phẩm phản ứng, và năng suất propylen được đo.

Ví dụ thử nghiệm 1: Kiểm tra hiệu suất của chất xúc tác khử hydro với tỷ lệ mol khác nhau của platin

Trong khi tỷ lệ mol của platin với kim loại phụ trợ (thiếc) được thay đổi, một phản ứng khử là thực hiện theo phương thức được mô tả trong “Phương pháp đánh giá Hiệu suất chất xúc tác” nêu trên, và tính chọn lọc, sự chuyển hóa và năng suất được đo. Kết quả đo được trình bày trong bảng 1 dưới đây:

Bảng 1

|    |               | Ví dụ |     |     |     |     |     | Ví dụ so sánh |     |     |     |
|----|---------------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|---------------|-----|-----|-----|
|    |               | 1     | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 1             | 2   | 3   | 4   |
| Pt | % khối lượng% | 0,5   | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5           | 0,5 | 0,5 | 0,5 |

|                            |                     |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|----------------------------|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Sn                         | % khối lượng%       | 0,61 | 0,44 | 0,28 | 0,22 | 0,28 | 0,24 | 0,76 | 0,19 | 0,76 | 0,19 |
| K                          | % khối lượng%       | 0,85 | 0,85 | 0,85 | 0,85 | 0,85 | 0,8  | 0,85 | 0,85 | 0,85 | 0,85 |
| H <sub>2</sub> HC          |                     | 0,5  | 0,5  | 0,5  | 0,5  | 0,2  | 0,2  | 0,5  | 0,5  | 0,2  | 0,2  |
| Áp suất phản ứng           | kgf/cm <sup>2</sup> | 0,5  | 0,5  | 0,5  | 0,5  | 0,5  | 0,5  | 0,5  | 0,5  | 0,5  | 0,5  |
| LHSV                       | h <sup>-1</sup>     | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   |
| Nhiệt độ phản ứng          | °C                  | 620  | 620  | 620  | 620  | 620  | 620  | 620  | 620  | 620  | 620  |
| Tỷ lệ mol platin           |                     | 0,5  | 0,7  | 1,1  | 1,4  | 1,1  | 1,3  | 0,4  | 1,6  | 0,4  | 1,6  |
| Lượng axit                 | μmol/KOH/g          | 20   | 34   | 78   | 104  | 78   | 93   | 28   | 124  | 28   | 124  |
| Mật độ khối                | g/cm <sup>3</sup>   | 0,75 | 0,75 | 0,75 | 0,75 | 0,75 | 0,75 | 0,75 | 0,75 | 0,75 | 0,75 |
| Diện tích bề mặt riêng     | m <sup>2</sup> /g   | 88   | 85   | 89   | 87   | 89   | 91   | 82   | 90   | 82   | 90   |
| Nhiệt độ biến đổi vì nhiệt | °C                  | 1060 | 1060 | 1060 | 1060 | 1060 | 1060 | 1060 | 1060 | 1060 | 1060 |
| Sự chuyển hóa              | %                   | 33,7 | 34   | 35,4 | 35,2 | 37,8 | 37,2 | 30,6 | 33,4 | 32,7 | 35,2 |
| Tính chọn lọc              | %                   | 94,6 | 94,8 | 95   | 95,1 | 95,2 | 95,3 | 94   | 94,5 | 94,7 | 95   |
| Năng suất                  | %                   | 31,9 | 32,2 | 33,6 | 33,5 | 36   | 35,5 | 28,8 | 31,6 | 31   | 33,4 |
| Hàm lượng cốc              | % khối lượng%       | 2,5  | 2,7  | 3,8  | 4,5  | 5,3  | 6,5  | 2,2  | 4,7  | 4,1  | 9,7  |

Như đã thấy từ kết quả ở Bảng 1 nêu trên, khi tỷ lệ mol của platin với kim loại phụ trợ thay đổi trong khi hàm lượng platin được duy trì ở mức không thay đổi và hàm lượng kim loại phụ trợ thiếc đã được thay đổi, có thể thấy được rằng chất xúc tác theo sáng chế đã đạt được chuyển hóa propan, tính chọn lọc và năng suất quá trình cao hơn so với chất xúc tác của lĩnh vực kỹ thuật thông thường. Đặc biệt, trong trường hợp chất xúc tác ở Ví dụ so sánh 1, trong đó tỷ lệ mol của platin với kim loại phụ trợ là 0,4, thiếc phủ bề mặt của platin do một lượng thiếc dư so với lượng thiếc trong chất xúc tác của sáng chế (Ví dụ từ 1 đến 4) khiến cho giảm diện tích platin tiếp xúc nơi mà propan có thể được hấp phụ, do đó làm giảm hoạt tính của chất xúc tác. Trong khi đó, trong trường hợp chất xúc tác ở ví dụ so sánh 2, trong đó tỷ lệ mol của platin với kim loại phụ trợ là 1,6, sự hình thành cốc trên chất xúc tác tăng lên khi thời gian phản ứng tăng lên so với chất xúc tác của sáng chế (ví dụ 1 đến 4), và ảnh hưởng gia tăng hoạt tính của chất xúc tác đã giảm do sự bất hoạt của chất xúc tác và do đó hoạt tính của chất xúc tác đã giảm nhanh chóng. Hơn nữa, trong trường hợp khi tỷ lệ mol của platin với kim loại phụ trợ là ở khoảng 0,5 và ít hơn 1,49, sự

hình thành cốc trên chất xúc tác đã được ức chế trong các chất xúc tác của sáng chế (ví dụ 5 đến 6) so với ví dụ so sánh 4 ngay cả trong điều kiện hoạt động mà trong đó tỷ lệ hydro/propan ( $H_2/HC$ ) là 0,2, sự hình thành cốc trên chất xúc tác sẽ tăng nhanh. Điều này biểu hiện hiệu suất của chất xúc tác theo sáng chế đã được cải thiện so với các chất xúc tác thông thường. Trong trường hợp Ví dụ so sánh 3, trong điều kiện hoạt động mà trong đó tỷ lệ hydro/propan ( $H_2/HC$ ) là 0,2, hoạt tính của platin đã giảm xuống do thiếu được hỗ trợ với lượng lớn hơn lượng platin ở sáng chế (ví dụ 5 đến 6), và do đó hiệu suất của chất xúc tác giảm.

Ví dụ thử nghiệm 2: Thí nghiệm về hiệu suất của chất xúc tác khử hydro với lượng axit khác nhau

Sử dụng chất xúc tác của Ví dụ 7-14 và chất xúc tác của ví dụ so sánh 5-8, mà có lượng axit khác nhau, một phản ứng khử được thực hiện theo các điều kiện phản ứng thể hiện trong Bảng 2 dưới đây theo phương thức được mô tả trong “Phương pháp đánh giá hiệu suất của chất xúc tác” nêu trên, và tính chọn lọc, sự chuyển hóa và năng suất được đo. Kết quả của phép đo được trình bày trong Bảng 2 dưới đây:

Bảng 2

|                        |                     | Ví dụ |      |      |      |      |      |      |      | Ví dụ so sánh |      |      |      |
|------------------------|---------------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|---------------|------|------|------|
|                        | Đơn vị              | 7     | 8    | 9    | 10   | 11   | 12   | 13   | 14   | 5             | 6    | 7    | 8    |
| Pt                     | % khối lượng%       | 0,5   | 0,5  | 0,5  | 0,4  | 0,5  | 0,5  | 0,5  | 0,5  | 0,5           | 0,4  | 0,5  | 0,4  |
| Sn                     | % khối lượng%       | 0,44  | 0,28 | 0,28 | 0,2  | 0,32 | 0,21 | 0,28 | 0,32 | 0,65          | 0,15 | 0,65 | 0,15 |
| K                      | % khối lượng%       | 0,85  | 0,85 | 0,85 | 0,7  | 0,7  | 0,4  | 0,85 | 0,7  | 0,85          | 1    | 0,85 | 1    |
| $H_2/HC$               |                     | 0,5   | 0,5  | 0,5  | 0,5  | 0,5  | 0,5  | 0,2  | 0,2  | 0,5           | 0,5  | 0,2  | 0,2  |
| Áp suất phản ứng       | kgf/cm <sup>2</sup> | 0,5   | 0,5  | 0,5  | 0,5  | 0,5  | 0,5  | 0,5  | 0,5  | 0,5           | 0,5  | 0,5  | 0,5  |
| LHSV                   | h <sup>-1</sup>     | 15    | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15            | 15   | 15   | 15   |
| Nhiệt độ phản ứng      | °C                  | 620   | 620  | 620  | 620  | 620  | 620  | 620  | 620  | 620           | 620  | 620  | 620  |
| Tỷ lệ mol platin       |                     | 0,7   | 1,1  | 1,1  | 1,2  | 1    | 1,45 | 1,1  | 1    | 0,47          | 1,6  | 0,47 | 1,6  |
| Lượng axit             | μmol / KOH/g        | 21    | 78   | 113  | 124  | 68   | 150  | 78   | 68   | 14            | 155  | 14   | 155  |
| Mật độ khối            | g/cm <sup>3</sup>   | 0,83  | 0,75 | 0,65 | 0,75 | 0,75 | 0,6  | 0,75 | 0,75 | 0,85          | 0,63 | 0,85 | 0,63 |
| Diện tích bề mặt riêng | m <sup>2</sup> /g   | 69    | 89   | 110  | 85   | 86   | 1030 | 89   | 86   | 63            | 108  | 63   | 108  |

| Nhiệt độ biến đổi<br>vì nhiệt | °C            | 1080 | 1060 | 1040 | 1060 | 1060 | 1060 | 1060 | 1060 | 1085 | 1030 | 1085 | 1030 |
|-------------------------------|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Sự chuyển hóa                 | %             | 31,5 | 35,4 | 34,2 | 32,1 | 34,8 | 29,6 | 37,8 | 37,3 | 30,7 | 29,5 | 32,4 | 27,1 |
| Tính chọn lọc                 | %             | 94   | 95   | 94,8 | 94,2 | 94,9 | 93,7 | 95,2 | 95,1 | 94,1 | 93,7 | 94,4 | 90,7 |
| Năng suất                     | %             | 29,6 | 33,6 | 32,4 | 30,2 | 33   | 27,7 | 36   | 35,5 | 28,9 | 27,6 | 30,6 | 24,6 |
| Hàm lượng cốc                 | % khối lượng% | 1,7  | 3,8  | 4,7  | 5    | 3,2  | 6,9  | 5,3  | 4,9  | 1,1  | 7,3  | 3,5  | 18,2 |

Như đã thấy từ kết quả trong Bảng 2 nêu trên, khi lượng axit trong phạm vi sáng chế này, năng suất quá trình có thể được cải thiện bởi vì quá trình khử có thể thực hiện ngay cả dưới điều kiện trong đó hydro/hydrocacbon ( $H_2/HC$ ) giảm. Hơn nữa, phản ứng khử được thực hiện bằng cách sử dụng chất xúc tác được sáng chế có lượng axit được kiểm soát, và kết quả chỉ ra rằng chất xúc tác cho sự chuyển hóa propan cao, tính chọn lọc cao đối với propylen trong sản phẩm, và năng suất propylen cao, điều này chỉ ra rằng các chất xúc tác có hoạt tính rất cao. Theo đó, có thể thấy rằng chất xúc tác khử theo sáng chế thể hiện sự chuyển hóa propan cao, tính chọn lọc cao đối với propylen trong sản phẩm, và năng suất propylen cao trong phản ứng khử hydro của propan, thể hiện hoạt tính xúc tác cao.

Mặc dù những phương án ưu tiên của sáng chế đã được mô tả chi tiết ở trên, nhưng mô tả chỉ với mục đích minh họa. Điều này được hiểu với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật với sáng chế này liên quan đến nhiều thay đổi, sửa đổi, bổ sung, vv có thể được thực hiện mà không nằm ngoài nội dung và phạm vi của sáng chế. Những sửa đổi, thay đổi, v.v. nên được hiểu là trong phạm vi bảo hộ của sáng chế.

## YÊU CẦU BẢO HỘ

### 1. Chất xúc tác khử hydro gồm:

kim loại nhóm platin;

kim loại phụ trợ;

và thành phần kim loại kiềm hoặc kim loại kiềm thổ,

kim loại nhóm platin, kim loại phụ trợ, và thành phần kim loại kiềm hoặc kim loại kiềm thổ được mang trên chất mang,

trong đó tỷ lệ mol của platin với kim loại phụ trợ là từ 0,5 đến 1,49,

và chất xúc tác có lượng axit từ 20 đến 150  $\mu\text{mol KOH/g}$  thu được, mà được xác định bằng cách chuẩn độ bằng KOH.

2. Chất xúc tác khử hydro theo điểm 1, trong đó chất xúc tác bao gồm, tính trên tổng khối lượng của chất xúc tác, 0,3 đến 0,8% khối lượng của platin và 0,4 đến 0,9% khối lượng của kim loại kiềm hoặc kim loại kiềm thổ.

3. Chất xúc tác khử hydro theo điểm 1, trong đó chất xúc tác có mật độ khối từ 0,55 đến 0,9  $\text{g/cm}^3$ .

4. Chất xúc tác khử hydro theo điểm 1, trong đó chất xúc tác có kích thước trụ từ 1,2 đến 2,5 mm.

5. Chất xúc tác khử hydro theo điểm 1, trong đó chất mang bao gồm cả lỗ trung bình có kích thước lỗ xốp trung bình từ 5 đến 100 nm và tổng thể tích lỗ xốp từ 0,05 đến 2  $\text{cm}^3/\text{g}$  và lỗ lớn có kích thước lỗ xốp trung bình từ 0,1 đến 20  $\mu\text{m}$  và tổng thể tích lỗ xốp từ 0,05 đến 3  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

6. Chất xúc tác khử hydro theo điểm 1, trong đó kim loại kiềm hoặc kim loại kiềm thổ là một hoặc nhiều kim loại được chọn từ nhóm bao gồm canxi, kali, natri, magie, lithi, stronti, bari, radi, và beryli.

7. Chất xúc tác khử hydro theo điểm 1, trong đó kim loại phụ trợ là một hoặc nhiều kim loại được chọn từ nhóm bao gồm thiếc, germani, gali, indi, kẽm, và mangan.

8. Chất xúc tác khử hydro theo điểm 1, trong đó chất mang được chọn từ nhóm gồm  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , và hỗn hợp của chúng.

9. Chất xúc tác khử hydro theo điểm 8, trong đó chất mang alumin ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) bao gồm 90% đến 100% pha tinh thể teta và 0% đến 10% pha tinh thể alpha hoặc gama.

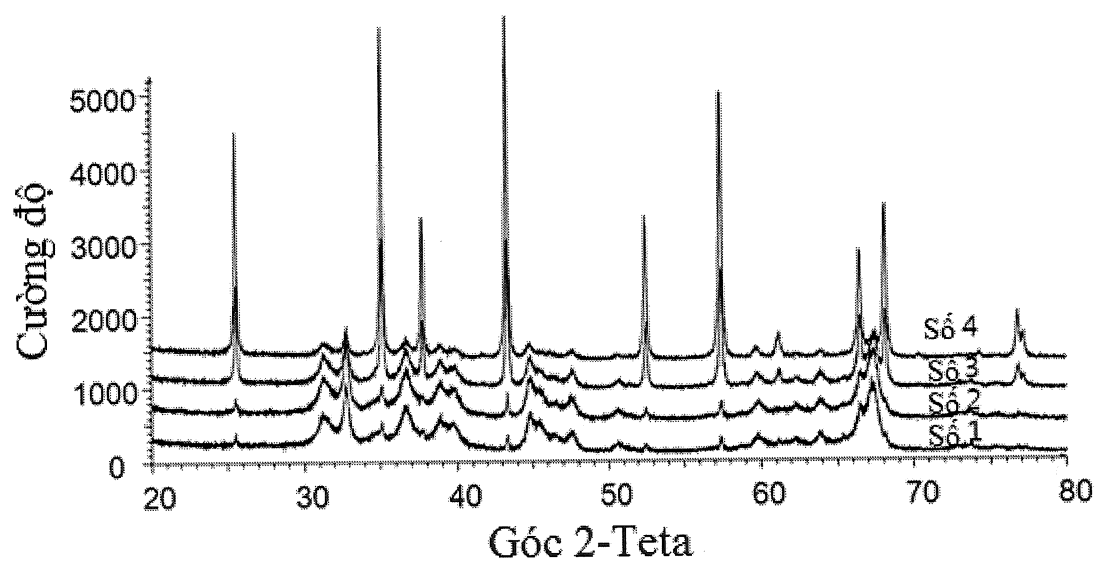
10. Chất xúc tác khử hydro theo điểm 1, trong đó chất mang có diện tích bề mặt riêng từ 50 đến 170  $\text{m}^2/\text{g}$ .

11. Chất xúc tác khử hydro theo điểm 1, trong đó chất xúc tác này còn bao gồm một hoặc nhiều thành phần halogen được chọn từ nhóm gồm clo, phospho, và flo.

12. Phương pháp khử hydro của hydrocacbon, phương pháp này bao gồm việc đưa hydrocacbon vào tiếp xúc với chất xúc tác khử hydro theo điểm 1.

13. Phương pháp theo điểm 12, trong đó hydrocacbon là hợp chất được lựa chọn từ nhóm gồm etan, propan, n-butan, pentan, hexan, heptan, và octan.

Hình 1



|                      | Số 1   | Số 2   | Số 3    | Số 4    |
|----------------------|--------|--------|---------|---------|
| Nhiệt độ nung (°C)   | 1,060  | 1,080  | 1,090   | 1,100   |
| Thời gian nung (giờ) | 2      | 2      | 2       | 2       |
| $\Theta : \alpha$    | 97 : 3 | 94 : 6 | 61 : 39 | 25 : 75 |