



(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) 
1-0022161

(51)⁷ **B01J 29/74, 37/30, 37/02, 37/08, 35/10,**
C01B 39/48, C10G 45/64, 45/62

(13) **B**

-
- | | |
|--|---------------------------------|
| (21) 1-2014-03543 | (22) 29.03.2013 |
| (86) PCT/JP2013/059659 29.03.2013 | (87) WO2013/147218A1 03.10.2013 |
| (30) 2012-079872 30.03.2012 JP | |
| 2012-220813 02.10.2012 JP | |
| (45) 25.11.2019 380 | (43) 26.01.2015 322 |
| (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), YOKOI Mayumi (JP),
TAKAHAMA Koshi (JP) | |
| (74) Công ty TNHH một thành viên Sở hữu trí tuệ VCCI (VCCI-IP CO.,LTD) | |
-

(54) **ZEOLIT ZSM-22, CHẤT XÚC TÁC HYĐRO ĐỒNG PHÂN HÓA, PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT CHÚNG VÀ PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT HYĐROCACBON**

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất chất xúc tác hydro đồng phân hóa bao gồm: bước thứ nhất là điều chế tiền chất làm nền mang bằng cách gia nhiệt hỗn hợp chứa zeolit đã được trao đổi ion và chất kết dính, zeolit đã được trao đổi ion được điều chế bằng cách tiến hành trao đổi ion zeolit chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ mà chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ và có cấu trúc lỗ hổng một chiều bao gồm vòng 10 cạnh trong dung dịch chứa các ion và/hoặc các proton amoni, tại nhiệt độ nằm trong khoảng từ 250°C đến 350°C trong môi trường khí N₂, và bước thứ hai là điều chế chất xúc tác hydro đồng phân hóa, được điều chế bằng cách nung tiền chất xúc tác, tiền chất xúc tác này được điều chế trên cơ sở tiền chất làm nền mang chứa muối platin và/hoặc muối paladi, tại nhiệt độ nằm trong khoảng từ 350°C đến 400°C trong môi trường chứa oxy phân tử, chất xúc tác hydro đồng phân hóa này chứa nền mang bao gồm zeolit và các chất mang platin và/hoặc paladi.

Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến zeolit ZSM-22, chất xúc tác hydro đồng phân hóa và phương pháp sản xuất hydrocacbon.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chất xúc tác hydro đồng phân hóa và phương pháp sản xuất chất xúc tác này. Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến 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 để sản xuất chất bôi trơn.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong số các sản phẩm dầu mỏ, ví dụ, các chất bôi trơn, các dầu gazoin nhẹ, các nhiên liệu phản lực, và tương tự là các sản phẩm trong đó tính chảy ngược được cho là quan trọng. Do đó, yêu cầu là các thành phần sáp, như parafin mạch thẳng mà có thể giảm tính lỏng ở điều kiện nhiệt độ thấp, và isoparafin có một vài nhánh, cần được loại bỏ hoàn toàn hoặc một phần khỏi dầu nền được dùng trong các sản phẩm như vậy, hoặc đòi hỏi các thành phần sáp như vậy được chuyển hóa thành các thành phần không phải 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 chất bôi trơn và nhiên liệu vì 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, ví dụ, 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, vì vậy 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 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 chứa 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 nhóm gồm 8 đến 10 hoặc nhóm gồm 6 kim loại 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 là hữu ích như phương pháp để cải thiện tính lỏng của dầu hydrocacbon ở điều kiện nhiệt độ thấp, và nhất thiết phải đạt được mức độ chuyển hóa các parafin mạch thẳng đủ cao để tạo ra phần cất có khả năng làm dầu nền để sản xuất chất 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 crackinh 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 phần cất mong muốn. Cụ thể, trong quá trình sản xuất dầu nền để sản xuất chất 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 phần cất cần sản xuất 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 để sản xuất chất bôi trơn và dầu nền để sản xuất nhiên liệu, cụ thể là trong lĩnh vực sản xuất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn, việc sản xuất dầu nền nhóm II (chỉ số

độ nhớt bằng 80 hoặc lớn hơn và nhỏ hơn 120; bão hòa 90% khối lượng hoặc lớn hơn; và hàm lượng lưu huỳnh bằng 0,03% khối lượng hoặc nhỏ hơn), nhóm III (chỉ số độ nhớt bằng 120 hoặc lớn hơn; bão hòa 90% khối lượng hoặc lớn hơn; và hàm lượng lưu huỳnh bằng 0,03% khối lượng hoặc nhỏ hơn), và nhóm III+ (chỉ số độ nhớt bằng 140 hoặc lớn hơn; bão hòa 90% khối lượng hoặc lớn hơn; và hàm lượng lưu huỳnh bằng 0,03% khối lượng hoặc nhỏ hơn), mà được phân loại như các cấp của các chất bôi trơn được quy định bởi American Petroleum Institute (API), sử dụng quá trình xử lý bằng hydro, ngày càng trở nên phổ biến. Trong một số trường hợp này, để thu được phần 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 tiếp xúc, dưới điều kiện đồng phân hóa, với chất xúc tác bao gồm các rây phân tử chứa các kim loại nhóm VIII của Bảng hệ thống tuần hoàn và có các lỗ hổng một chiều kích thước trung bình, kích thước của mầm tinh thể của nó không lớn hơn 0,5 μm , tức là, các rây phân tử như ZSM-22, ZSM-23, ZSM-48, và 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 nhóm tương tự, để xây dựng kết cấu lỗ hổng định trước. Zeolit tổng hợp được được nung tại nhiệt độ 550°C hoặc cao 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 thảo luận 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 10 của Bảng hệ thống tuần hoàn. Zeolit mang các thành phần kim loại này sau đó được nạp vào thiết bị phản ứng sau khi được sấy và có 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 bị khử tại cùng nhiệt độ bằng hydro và khí tương tự; nhờ đó hoạt tính xúc tác của chất xúc tác hai chức năng bị giảm.

Trong phương pháp được đề xuất 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 US số 5282958

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 được giải quyết bởi sáng chế

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 để sản xuất chất bôi trơn, có thể được tạo ra một cách có hiệu quả hơn.

Trong một số trường hợp này, sáng chế đề xuất chất xúc tác hydro đồng

phân hóa có độ chọn lọc sự đồng phân hóa cao và phương pháp sản xuất nó, và zeolit ZSM-22 có khả năng thực hiện chất xúc tác hydro đồng phân hóa với độ chọn lọc sự đồng phân hóa cao và phương pháp sản xuất nó. Sáng chế còn đề xuất 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 để sản xuất chất bôi trơn.

Cách thức giải quyết vấn đề

Theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất phương pháp thứ nhất để sản xuất chất xúc tác hydro đồng phân hóa bao gồm bước thứ nhất điều chế tiền chất làm nền mang bằng cách gia nhiệt hỗn hợp chứa zeolit đã được trao đổi ion và chất kết dính, zeolit đã được trao đổi ion được điều chế bằng cách tiến hành trao đổi ion zeolit chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ mà chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ và có cấu trúc lỗ hổng một chiều bao gồm vòng 10 cạnh trong dung dịch chứa các ion và/hoặc các proton amoni, tại nhiệt độ nằm trong khoảng từ 250°C đến 350°C trong môi trường khí N₂, và bước thứ hai điều chế chất xúc tác hydro đồng phân hóa, được điều chế bằng cách nung tiền chất xúc tác, tiền chất xúc tác này được điều chế trên cơ sở tiền chất làm nền mang bao gồm muối platin và/hoặc muối paladi, tại nhiệt độ nằm trong khoảng từ 350°C đến 400°C trong môi trường chứa oxy phân tử, chất xúc tác hydro đồng phân hóa này chứa nền mang bao gồm zeolit và mang platin và/hoặc paladi.

Theo phương pháp sản xuất thứ nhất để sản xuất chất xúc tác hydro đồng phân hóa theo sáng chế, mà 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 sau đây. Nếu các zeolit đã được trao đổi ion chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ được nung trong môi trường chứa oxy phân tử, chẳng hạn, trong không khí, nước được sinh ra do phản ứng oxi hoá, và nhôm bị biến tính (ví dụ, nhôm có số phối trí bằng bốn thay đổi cấu trúc của nó để trở thành nhôm có số phối trí bằng sáu) vì nhôm chứa trong zeolit bị hấp tại nhiệt độ cao do nước được sinh ra; hoạt

động crackinh hoá được cho là tăng do nguyên nhân nêu trên. Ở bước thứ nhất theo sáng chế trong đó hỗn hợp được gia nhiệt tại khoảng nhiệt độ trong môi trường khí N_2 , các chất tạo cấu trúc hữu cơ có thể được loại bỏ một cách vừa phải mà không sinh ra nước dưới dạng sản phẩm phụ ngay cả khi các chất tạo cấu trúc hữu cơ bị crackinh nhiệt; và việc hấp tại nhiệt độ cao, có thể xảy ra do nước được sinh ra từ nước đã được hấp thụ bởi zeolit hoặc nước được sinh ra trên cơ sở nhóm silanol được ngăn chặn, và do đó, sự tăng của nhôm phối trí sáu bị ức chế một cách thích hợp. Có thể cho là ngay cả khi một số chất tạo cấu trúc hữu cơ còn lại sau bước thứ nhất, các chất tạo cấu trúc hữu cơ có thể được loại bỏ một cách vừa phải trong khi ngăn chặn sự hấp nhôm tại nhiệt độ cao vì platin và/hoặc paladi đã bị oxi hoá có chức năng như chất xúc tác của quá trình nung kết quả của bước thứ hai, trong đó tiền chất xúc tác bao gồm muối platin và/hoặc muối paladi được nung dưới các điều kiện nêu trên. Như nêu trên, các tác giả sáng chế cho rằng chất xúc tác hydro đồng phân hóa có độ chọn lọc sự đồng phân hóa cao được tạo ra vì sáng chế cho phép loại bỏ các chất tạo cấu trúc hữu cơ không hoàn toàn nhưng vừa phải trong khi ức chế sự biến chất của nhôm chứa trong zeolit và cải thiện độ chọn lọc sự đồng phân hóa bằng cách thực hiện sự trao đổi ion ở trạng thái trong đó zeolit chứa các chất tạo cấu trúc hữu cơ. Lưu ý rằng nếu việc nung được tiến hành dưới các điều kiện nhiệt độ mà kết quả là có thể vượt quá các giá trị giới hạn trên và các chất tạo cấu trúc hữu cơ bị loại bỏ hoàn toàn, chất phản ứng được khuếch tán đủ vào trong các lỗ hổng tế vi, và phản ứng crackinh được cho là dễ dàng phát triển trong các lỗ hổng tế vi này, và mặt khác, nếu các kết quả là nhỏ hơn giá trị giới hạn dưới của điều kiện nhiệt độ, lượng lớn các chất tạo cấu trúc hữu cơ có thể còn lại bên trong các lỗ hổng 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 của các parafin mạch thẳng, tốt hơn nếu zeolit là ít nhất một zeolit được lựa chọn từ nhóm bao gồm: zeolit ZSM-22; zeolit ZSM-23; zeolit SSZ-32; và zeolit ZSM-48.

Ngoài ra, 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 muối platin là tetraamin platin đinitrat và muối paladi là tetraamin paladi nitrat.

Để đạt được độ chọn lọc sự đồng phân hóa cao hơn, tốt hơn nếu chất kết dính bao gồm ít nhất một oxit vô cơ được chọn từ nhóm bao gồm: silic oxit; nhôm oxit; và nhôm oxit-silic oxit.

Sáng chế có khả năng tạo ra chất xúc tác hydro đồng phân hóa thứ nhất, có thể được tạo ra bởi phương pháp sản xuất thứ nhất để sản xuất chất xúc tác hydro đồng phân hóa theo sáng chế.

Sáng chế cũng đề xuất chất xúc tác hydro đồng phân hóa thứ hai, là chất xúc tác hydro đồng phân hóa bao gồm: nền mang bao gồm zeolit có cấu trúc lỗ hổng một chiều bao gồm vòng 10 cạnh và chất kết dính; và platin và/hoặc paladi được mang trên nền mang này, zeolit thu được từ zeolit đã được trao đổi ion được điều chế bằng cách trao đổi ion zeolit chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ, mà chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ và có cấu trúc lỗ hổng một chiều bao gồm vòng 10 cạnh, trong dung dịch chứa các ion và/hoặc các proton amoni, và chất xúc tác này có hàm lượng cacbon nằm trong khoảng từ 0,4 đến 2,5% khối lượng.

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 này 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 chất xúc tác hydro đồng phân hóa thứ hai của sáng chế, bao gồm cấu trúc nêu trên, có thể thu được độ chọn lọc sự đồng phân hóa cao trong phản ứng hydro đồng phân hóa của các parafin mạch thẳng.

Các tác giả sáng chế suy ra rằng hiệu quả nêu trên của sáng chế đạt được nhờ chất xúc tác hydro đồng phân hóa thứ hai vì: hàm lượng vừa phải của các chất tạo cấu trúc hữu cơ chứa trong zeolit đã được trao đổi ion còn lại trong các

lỗ hổng của zeolit vì hàm lượng cacbon của chất xúc tác được thiết lập nằm trong một khoảng; do đó, đạt được độ chọn lọc sự đồng phân hóa thích hợp; và kết quả, độ chọn lọc sự đồng phân hóa có thể phát triển một cách thích hợp trong khi phản ứng crackinh của các parafin mạch thẳng bị ức chế một cách thích hợp.

Đối với chất xúc tác hydro đồng phân hóa thứ hai của sáng chế, tốt hơn nếu 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.

Sáng chế cũng đề xuất chất xúc tác hydro đồng phân hóa thứ ba, là chất xúc tác hydro đồng phân hóa bao gồm: nền mang bao gồm zeolit có cấu trúc lỗ hổng một chiều bao gồm vòng 10 cạnh và chất kết dính; và platin và/hoặc paladi được mang trên nền mang này, 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, trong đó zeolit này thu được từ zeolit đã được trao đổi ion được điều chế bằng cách trao đổi ion zeolit chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ, mà chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ và có cấu trúc lỗ hổng một chiều bao gồm vòng 10 cạnh, trong dung dịch chứa các ion và/hoặc các proton amoni, 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 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 (t-plot). 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.

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

Với chất xúc tác hydro đồng phân hóa thứ ba của sáng chế, bao gồm cấu trúc nêu trên, có thể thu được độ chọn lọc sự đồng phân hóa cao trong phản ứng hydro đồng phân hóa của các parafin mạch thẳng,

Các tác giả sáng chế suy ra rằng hiệu quả nêu trên của sáng chế đạt được nhờ chất xúc tác hydro đồng phân hóa thứ ba vì: thể tích của các lỗ hổng tế vi trên khối lượng đơn vị của chất xúc tác được điều chỉnh trong khoảng nêu trên tạo ra độ chọn lọc sự đồng phân hóa thích hợp; và hơn nữa, nếu thể tích của các lỗ hổng tế vi trên khối lượng đơn vị của zeolit chứa trong chất xúc tác được điều chỉnh trong khoảng nêu trên trong trường hợp này, hàm lượng vừa phải của các chất tạo cấu trúc hữu cơ chứa trong zeolit đã được trao đổi ion được cho là còn lại trong các lỗ hổng của zeolit; và do đó, độ chọn lọc sự đồng phân hóa có thể phát triển một cách thích hợp trong khi ức chế một cách thích hợp phản ứng crackinh của các parafin mạch thẳng.

Zeolit ZSM-22 theo sáng chế có thể được tạo ra bằng cách trao đổi ion aluminosilicat tinh thể có cấu trúc lỗ hổng một chiều bao gồm vòng 10 cạnh, được tổng hợp trong sự có mặt của chất tạo cấu trúc hữu cơ chứa 1,8-diamino octan, trong dung dịch chứa các ion và/hoặc các proton amoni ở trạng thái chất tạo cấu trúc hữu cơ được chứa trong đó, trong đó trong mẫu nhiễu xạ tia X bột của bột đã được nung, tỷ lệ của cường độ I_1/I_2 giữa cường độ pic I_1 xuất hiện tại $2\theta = 8,1 \pm 0,5^\circ$ và cường độ pic I_2 xuất hiện tại $2\theta = 20,3 \pm 0,5^\circ$ bằng 1 hoặc nhỏ hơn; diện tích bề mặt ngoài của bột đã được nung, được xác định bằng phương pháp đo sự hấp phụ nitơ bằng $40 \text{ m}^2/\text{g}$ hoặc lớn hơn; và thể tích của các lỗ hổng tế vi của bột đã được nung, được xác định bằng phương pháp đo sự hấp phụ nitơ, nằm trong khoảng từ $0,01$ đến $0,11 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Với zeolit ZSM-22 của sáng chế, mà được sử dụng làm vật liệu của nền mang chứa trong chất xúc tác hydro đồng phân hóa, độ chọn lọc sự đồng phân

hóa của chất xúc tác có thể được cải thiện.

Phương pháp sản xuất zeolit ZSM-22 theo sáng chế bao gồm bước trao đổi ion aluminosilicat tinh thể có cấu trúc lỗ hổng một chiều bao gồm vòng 10 cạnh, được tổng hợp bằng phương pháp tổng hợp thủy nhiệt từ hỗn hợp chứa nguồn silic oxit, nguồn nhôm, và chất tạo cấu trúc hữu cơ chứa 1,8-diamino octan, trong dung dịch chứa các ion và/hoặc các proton amoni ở trạng thái chất tạo cấu trúc hữu cơ được chứa trong đó.

Phương pháp thứ hai để sản xuất chất xúc tác hydro đồng phân hóa theo sáng chế bao gồm: bước thứ nhất sản xuất tiền chất làm nền mang bằng cách nung vật liệu làm nền mang tại nhiệt độ nằm trong khoảng từ 250°C đến 350°C, vật liệu làm nền mang này chứa zeolit ZSM-22 theo sáng chế hoặc zeolit ZSM-22 được sản xuất bởi phương pháp theo sáng chế, hoặc zeolit ZSM-22 đã được gia nhiệt, được tạo ra bằng cách gia nhiệt zeolit ZSM-22 theo sáng chế hoặc zeolit ZSM-22 được sản xuất bởi phương pháp theo sáng chế tại nhiệt độ bằng 350°C hoặc nhỏ hơn; và bước thứ hai sản xuất chất xúc tác hydro đồng phân hóa, được điều chế bằng cách nung tiền chất xúc tác, tiền chất xúc tác này được điều chế trên cơ sở tiền chất làm nền mang bao gồm muối platin và/hoặc muối paladi, tại nhiệt độ nằm trong khoảng từ 350°C đến 400°C trong môi trường chứa oxy phân tử, chất xúc tác hydro đồng phân hóa này chứa nền mang bao gồm zeolit ZSM-22 và mang platin và/hoặc paladi.

Theo phương pháp thứ hai để sản xuất chất xúc tác hydro đồng phân hóa của sáng chế, bao gồm các bước nêu trên, chất xúc tác hydro đồng phân hóa có độ chọn lọc sự đồng phân hóa cao trong phản ứng hydro đồng phân hóa của các parafin mạch thẳng có thể được tạo ra.

Sáng chế đề xuất chất xúc tác hydro đồng phân hóa thứ tư, được sản xuất bằng phương pháp thứ hai để sản xuất chất xúc tác hydro đồng phân hóa theo sáng chế.

Đối với chất xúc tác hydro đồng phân hóa thứ tư theo sáng chế, tốt hơn nếu hàm lượng cacbon của chất xúc tác nằm trong khoảng từ 0,5 đến 3,5% khối

lượng.

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.

Đối với chất xúc tác hydro đồng phân hóa thứ tư theo sáng chế, tốt hơn nếu thể tích của các lỗ hồng tế vi trên khối lượng đơn vị của chất xúc tác nằm trong khoảng từ 0,02 đến 0,12 cm³/g.

Dưới đây, thể tích của các lỗ hồng tế vi trên khối lượng đơn vị của bột zeolit đã được nung và thể tích của các lỗ hồng tế vi trên khối lượng đơn vị của chất xúc tác được tính theo phương pháp đã biết như phương pháp đo sự hấp phụ nitơ. Cụ thể hơn, đối với mỗi mẫu đo, thể tích của các lỗ hồng tế vi (cm³/g) 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.

Trong phương pháp để khử sáp dầu hydrocacbon theo sáng chế, dầu 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 thứ nhất, thứ hai, thứ ba hoặc thứ tư theo sáng chế trong sự có mặt của hydro để chuyển hóa một số hoặc tất cả các parafin mạch thẳng thành các isoparafin.

Trong phương pháp sản xuất hydrocacbon theo sáng chế, 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 thứ nhất, thứ hai, thứ ba hoặc thứ tư theo sáng chế.

Trong phương pháp sản xuất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn theo sáng chế, 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 thứ nhất, thứ hai, thứ ba hoặc thứ tư trong sự có mặt của hydro dưới các điều kiện mà nhờ đó độ chuyển hóa của các parafin mạch thẳng, được xác định theo biểu thức (I) dưới đây, gần như bằng 100% khối lượng.

$$\text{Độ chuyển hóa của parafin mạch thẳng (\%)} = \left[1 - \frac{\left(\begin{array}{l} \text{Tổng khối lượng của các parafin mạch thẳng bằng hoặc lớn} \\ \text{hơn Cn chứa trong nguyên liệu hydrocacbon đã được tiếp xúc} \end{array} \right)}{\left(\begin{array}{l} \text{Tổng khối lượng của các parafin mạch thẳng bằng hoặc lớn} \\ \text{hơn Cn chứa trong nguyên liệu hydrocacbon chưa được tiếp xúc} \end{array} \right)} \right] \times 100 \quad \dots (I)$$

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

Theo phương pháp sản xuất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn theo sáng chế, các hydrocacbon thích hợp làm dầu nền để sản xuất chất 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 để sản xuất chất bôi trơn theo sáng chế, nguyên liệu hydrocacbon có thể còn được tinh luyện bằng hydro và được chưng cất chân không sau khi nguyên liệu hydrocacbon được 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 bao gồm: các cặn chưng cất ở áp suất khí quyển; các cặn chưng cất chân không; dầu gazoin trong 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 zeolit ZSM-22 có khả năng tạo ra chất xúc tác hydro đồng phân hóa có độ chọn lọc sự đồng phân hóa cao và phương pháp sản xuất nó có thể được đề xuất. Sáng chế còn đề xuất 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 để sản xuất chất bôi trơn.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là hình vẽ minh họa sự phân bố số nguyên tử cacbon của sáp nguyên liệu;

Fig.2 là hình vẽ minh họa các nền nhiễu xạ tia X của các bột đã được nung của zeolit $\text{NH}_4\text{-ZSM-22}$ (1,8-DAO); và

Fig.3 là hình vẽ minh họa các nền nhiễu xạ tia X của các bột đã được nung của zeolit $\text{NH}_4\text{-ZSM-22}$ (1,6-DAH).

Mô tả chi tiết sáng chế

Chất xúc tác hydro đồng phân hóa theo phương án thứ nhất của sáng chế

Các đặc trưng của chất xúc tác hydro đồng phân hóa theo phương án thứ nhất bị giảm do việc sản xuất nó bằng phương pháp cụ thể. Dưới đây, chất xúc tác hydro đồng phân hóa theo phương án thứ nhất sẽ được mô tả có dựa vào 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 điều chế tiền chất làm nền mang bằng cách gia nhiệt hỗn hợp chứa zeolit đã được trao đổi ion và chất kết dính, zeolit đã được trao đổi ion được điều chế bằng cách tiến hành trao đổi ion zeolit chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ mà chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ và có cấu trúc lỗ hổng một chiều bao gồm vòng 10 cạnh trong dung dịch chứa các ion và/hoặc các proton amoni, tại nhiệt độ nằm trong khoảng từ 250 đến 350°C trong môi trường khí N_2 ; và bước thứ hai điều chế chất xúc tác hydro đồng phân hóa, được điều chế bằng cách nung tiền chất xúc tác, tiền chất xúc tác này được điều chế trên cơ sở tiền chất làm nền mang bao gồm muối platin và/hoặc muối paladi, tại nhiệt độ nằm trong khoảng từ 350 đến 400°C trong môi trường chứa oxy phân tử, chất xúc tác hydro đồng phân hóa này chứa nền mang bao gồm zeolit và mang platin và/hoặc paladi.

Để thu được đồng thời hoạt tính đồng phân hóa cao và hoạt tính crackinh

bị ức chế của các parafin mạch thẳng trong phản ứng hydro đồng phân hóa, zeolit chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ theo phương án của sáng chế có cấu trúc lỗ hổng 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 the International Zeolit Association 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 chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ, xét về hoạt tính đồng phân hóa và hoạt tính crackinh bị ức chế, trong số các zeolit nêu trên có cấu trúc lỗ hổng một chiều bao gồm vòng 10 cạnh, 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. 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.

Zeolit chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ được tổng hợp bằng nhiệt từ nguồn silic oxit, nguồn nhôm, và các chất tạo cấu trúc hữu cơ được bổ sung để tạo ra cấu trúc lỗ hổng định trước bằng phương pháp đã biết.

Chất tạo cấu trúc hữu cơ là hợp chất hữu cơ có nhóm amino, nhóm amoni, và nhóm tương tự và được lựa chọn dựa trên cấu trúc của zeolit cần được tổng hợp, và tốt hơn nếu chất tạo cấu trúc hữu cơ này là dẫn xuất của amin. Cụ thể hơn, tốt hơn nếu chất tạo cấu trúc hữu cơ ít nhất là một nguyên liệu được chọn từ nhóm bao gồm alkylamin, alkyl diamin, alkyl triamin, alkyl tetramin, pyrrolidin, piperazin, amino piperazin, alkyl pentamin, alkyl hexamin, và các dẫn xuất của chúng. Số nguyên tử cacbon của alkyl có thể nằm trong khoảng từ 4 đến 10, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 6 đến 8.

Tốt hơn nếu tỷ lệ mol giữa silic và nhôm ($[Si]/[Al]$) (dưới đây được gọi đơn giản là "tỷ lệ Si/Al") chứa trong zeolit chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ có cấu trúc lỗ hổng một chiều bao gồm vòng 10 cạnh nằm trong khoảng từ 10 đến 400, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 20 đến 350. Nếu tỷ lệ Si/Al nhỏ hơn 10,

hoạt độ của parafin mạch thẳng cho quá trình chuyển hóa sẽ cao, nhưng tỷ lệ này là không thích hợp vì tính chọn lọc đối với quá trình đồng phân hóa thành isoparafin có thể giảm và phản ứng crackinh xảy ra do tăng nhiệt độ phản ứng có xu hướng tăng một cách đột ngột trong trường hợp này. Mặt khác, nếu tỷ lệ Si/Al lớn hơn 400, tỷ lệ này là không thích hợp vì sẽ khó đạt được hoạt tính xúc tác cao cần có để chuyển hóa parafin mạch thẳng.

Zeolit chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ tổng hợp được tốt hơn là được rửa và được sấy thường chứa các cation của kim loại kiềm làm các cation đối, và các chất tạo cấu trúc hữu cơ này được chứa trong các cấu trúc lỗ hổng. Tốt hơn nếu zeolit chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ được dùng để sản xuất chất xúc tác hydro đồng phân hóa theo sáng chế là zeolit được làm đồng bộ, tức là, zeolit không được nung để loại bỏ các chất tạo cấu trúc hữu cơ chứa trong đó.

Zeolit chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ này sau đó được trao đổi ion trong dung dịch chứa các ion và/hoặc các proton amoni. Các cation đối chứa trong zeolit chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ được trao đổi với các ion và/hoặc các proton amoni bằng cách xử lý trao đổi ion. Đồng thời, một số chất tạo cấu trúc hữu cơ chứa trong zeolit chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ được loại bỏ.

Tốt hơn nếu dung dịch dùng trong quá trình xử lý trao đổi ion là dung dịch được tạo ra bằng dung môi chứa ít nhất 50% thể tích là nước, và tốt hơn nữa là dung dịch nước. Các ví dụ về hợp chất cung cấp các ion amoni trong dung dịch bao gồm các muối amoni vô cơ và hữu cơ, như amoni clorua, amoni sulfat, amoni nitrat, amoni phosphat, amoni axetat, và chất tương tự. Mặt khác, về hợp chất cung cấp các proton cho dung dịch, các axit vô cơ, như axit clohydric, axit sulfuric, axit nitric thường được sử dụng. Zeolit đã được trao đổi ion (theo phương án này, zeolit chứa amoni) được điều chế bằng cách trao đổi ion zeolit chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ giải phóng amoni ở giai đoạn sau của quá trình nung thành phần xúc tác; và các cation đối trở thành các proton để cuối cùng tạo ra các tâm axit Bronsted. Tốt hơn nếu sử dụng các ion amoni là các gốc cation được dùng trong quá trình trao đổi ion. Tốt hơn nếu hàm lượng của các ion

và/hoặc các proton amoni chứa trong dung dịch được thiết lập sao cho hàm lượng của các ion và/hoặc các proton amoni chứa trong dung dịch sẽ nằm trong khoảng từ 10 đến 1.000 đương lượng so với tổng hàm lượng của các cation đối và các chất tạo cấu trúc hữu cơ chứa trong zeolit chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ được sử dụng.

Việc xử lý trao đổi ion nêu trên có thể được tiến hành đối với nền mang zeolit chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ, hoặc nếu không có thể được tiến hành đối với khối ép đùn thu được bằng cách ép đùn hỗn hợp được tạo ra bằng cách kết hợp oxit vô cơ, là chất kết dính, với zeolit chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ trước khi xử lý trao đổi ion. Tuy nhiên, khối ép đùn này có thể dễ bị biến chất và trở thành bột nếu khối ép đùn được xử lý trao đổi ion mà không cần nung nó, và do đó, tốt hơn nếu tiến hành việc xử lý trao đổi ion zeolit chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ dạng bột.

Tốt hơn nếu thực hiện việc xử lý trao đổi ion theo phương pháp thông thường, tức là, bằng phương pháp trong đó zeolit chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ được nhúng vào dung dịch chứa các ion và/hoặc các proton amoni, tốt hơn là dung dịch nước, và hỗn hợp này được khuấy hoặc được tạo tầng sôi. Hơn nữa, tốt hơn nếu việc khuấy và việc tạo tầng sôi được tiến hành ở trạng thái được gia nhiệt để tăng hiệu quả của quá trình trao đổi ion. Trong sáng chế, phương pháp trong đó dung dịch nước được gia nhiệt và sự trao đổi ion được tiến hành dưới các điều kiện đùn hồi lưu đặc biệt được ưu tiên.

Hơn nữa, xét về mặt làm tăng hiệu quả của sự trao đổi ion, tốt hơn nếu dung dịch này được trao đổi với dung dịch mới một lần hoặc hai lần hoặc nhiều hơn trong quá trình trao đổi ion của zeolit bằng dung dịch này, và tốt hơn nếu dung dịch này được trao đổi với dung dịch mới một lần hoặc hai lần. Nếu dung dịch được trao đổi một lần, hiệu quả của sự trao đổi ion có thể tăng theo cách dưới đây, ví dụ: zeolit chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ được nhúng vào dung dịch chứa các ion và/hoặc các proton amoni; dung dịch này sau đó được gia nhiệt dưới điều kiện hồi lưu trong 1 đến 6 giờ; sau đó dung dịch này được trao đổi với

dung dịch mới; và tiếp tục được gia nhiệt dưới điều kiện hồi lưu trong 6 đến 12 giờ.

Bằng cách thực hiện việc xử lý trao đổi ion, hầu như tất cả các cation đổi, như kim loại kiềm, trong zeolit có thể được trao đổi với các ion và/hoặc các proton amoni. Mặt khác, mặc dù một số chất tạo cấu trúc hữu cơ chứa trong zeolit được loại bỏ bằng cách xử lý trao đổi ion, nên thường khó loại bỏ một cách hoàn toàn các chất tạo cấu trúc hữu cơ và một số chất tạo cấu trúc hữu cơ khác có thể còn lại bên trong zeolit.

Theo phương án này, hỗn hợp chứa zeolit đã được trao đổi ion và chất kết dính được gia nhiệt tại nhiệt độ nằm trong khoảng từ 250 đến 350°C trong môi trường khí nitơ để tạo ra tiền chất làm nền mang.

Đối với hỗn hợp chứa zeolit đã được trao đổi ion và chất kết dính, khối ép đùn thu được bằng cách ép đùn chế phẩm được tạo ra bằng cách kết hợp oxit vô cơ, là chất kết dính, với zeolit đã được trao đổi ion thu được theo phương pháp nêu trên được ưu tiên. Mục đích của việc kết hợp oxit vô cơ với zeolit đã được trao đổi ion là để cải thiện độ bền cơ học của nền mang được tạo ra bằng cách nung khối ép đùn (cụ thể là nền mang dạng bột) đến mức độ chấp nhận được, và các tác giả sáng chế đã nhận thấy rằng việc lựa chọn loại oxit vô cơ có ảnh hưởng đến độ chọn lọc sự đồng phân hóa của chất xúc tác hydro đồng phân hóa. Ở khía cạnh này, để làm oxit vô cơ nêu trên, ít nhất một oxit vô cơ được chọn từ nhóm bao gồm nhôm oxit, silic oxit, titan oxit, boria, 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. Trong số chúng, để cải thiện hơn độ chọn lọc sự đồng phân hóa của chất xúc tác hydro đồng phân hóa, silic oxit và nhôm oxit được ưu tiên, 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, boria, ziricon oxit, magie oxit, xeri (IV) oxit, kẽm oxit, và phospho oxit, và oxit phức hợp chủ yếu có nhôm oxit chứa thành phần nhôm oxit chiếm 50% khối lượng của oxit phức

hợp làm thành phần chính của nó được ưu tiên; và nhôm oxit-silic oxit đặc biệt được ưu tiên hơn.

Tốt hơn nếu tỷ lệ kết hợp giữa zeolit đã được trao đổi ion và oxit vô cơ trong hỗn hợp nằm trong khoảng từ 10:90 đến 90:10, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 30:70 đến 85:15, là tỷ lệ của zeolit đã được trao đổi ion 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 vượt quá 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 trao đổi ion không chỉ giới hạn ở phương pháp cụ thể, và có thể sử dụng phương pháp thông thường, trong đó, ví dụ, chất lỏng nhớt được tạo ra bằng cách bổ sung chất lỏng, như lượng nước thích hợp, vào bột zeolit đã được trao đổi ion và oxit vô cơ và chất lỏng nhớt tạo thành được nhào bằng máy nhào và máy tương tự.

Hỗn hợp chứa zeolit đã được trao đổi ion 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 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 này có trực lớn nằm trong khoảng từ 1 đến 30 mm và trực nhỏ nằm trong khoảng từ 1 đến 20 mm.

Theo phương án này, tốt hơn nếu điều chế tiền chất làm nền mang bằng cách gia nhiệt khối ép đùn được tạo ra bằng phương pháp nêu trên ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 250 đến 350°C trong môi trường khí N₂. Thời gian gia nhiệt ưu tiên nằm trong khoảng từ 0,5 đến 10 giờ, và tốt hơn là thời gian gia

nhiệt nằm trong khoảng từ 1 đến 5 giờ.

Theo phương án này, nếu nhiệt độ gia nhiệt nhỏ hơn 250°C , một lượng lớn các chất tạo cấu trúc hữu cơ có thể còn lại, và do đó các lỗ hổng tế vi của zeolit có thể bị tắc do các chất tạo cấu trúc còn lại. Trong trường hợp này, vị trí hoạt hoá sự đồng phân hoá được cho là tồn tại ở lân cận của miệng của lỗ hổng tế vi, và do đó, nền phản ứng không thể phân tán được vào trong các lỗ hổng tế vi do các lỗ hổng tế vi bị tắc, ức chế sự phát triển của phản ứng đồng phân hóa vì vị trí hoạt hoá được bao phủ, và kết quả, mức độ chuyển hóa đủ cao của sự chuyển hóa parafin mạch thẳng có xu hướng trở nên khó đạt được. Mặt khác, nếu nhiệt độ gia nhiệt cao hơn 350°C , độ chọn lọc sự đồng phân hóa của chất xúc tác hydro đồng phân hóa tạo thành có thể không được cải thiện một cách thích hợp.

Nhiệt độ giới hạn dưới được thiết lập trong quá trình tạo ra tiền chất làm nền mang bằng cách gia nhiệt khối ép đùn tốt hơn là tại 280°C hoặc cao hơn. Nhiệt độ giới hạn trên được thiết lập trong quy trình này tốt hơn là tại 330°C hoặc nhỏ hơn.

Theo phương án này, tốt hơn nếu gia nhiệt hỗn hợp sao cho một số chất tạo cấu trúc hữu cơ chứa trong khối ép đùn còn sót lại. Cụ thể hơn, tốt hơn nếu thiết lập các điều kiện gia nhiệt hàm lượng cacbon của chất xúc tác hydro đồng phân hóa được tạo ra sau khi quy trình nung dưới đây được tiến hành sau khi kim loại được mang sẽ nằm trong khoảng từ 0,4 đến 2,5% khối lượng. Hơn nữa, tốt hơn nếu thiết lập các điều kiện gia nhiệt vì vậy thể tích của các lỗ hổng tế vi nằm trong khoảng từ 0,02 đến 0,11 cm^3/g trên khối lượng đơn vị của chất xúc tác hydro đồng phân hóa được tạo ra sau quy trình nung dưới đây được tiến hành sau khi kim loại được mang và thể tích của các lỗ hổng tế vi sẽ nằm trong khoảng từ 0,04 đến 0,12 cm^3/g trên khối lượng đơn vị của zeolit chứa trong chất xúc tác.

Tiếp theo, tiền chất xúc tác được tạo ra trên cơ sở tiền chất làm nền mang bao gồm muối platin và/hoặc muối paladi được nung ở nhiệt độ nằm trong

khoảng từ 350 đến 400°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 380 đến 400°C, và tốt hơn nữa là 400°C, trong môi trường chứa oxy phân tử để tạo ra chất xúc tác hydro đồng phân hóa trong đó platin và/hoặc paladi được mang trên nền mang chứa zeolit. Lưu ý rằng việc mô tả "trong môi trường chứa oxy phân tử" dùng để chỉ sự tiếp xúc của tiền chất với khí chứa khí oxy, đặc biệt tốt hơn là với không khí. Thời gian để nung tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 10 giờ, và tốt hơn nữa là 1 đến 5 giờ.

Các ví dụ về các muối platin bao gồm axit cloplatinic, tetraamin platin đinitrat, dinitroamino platin, tetraammin dichloroplatin, và muối tương tự. Nếu muối clorua được sử dụng, axit clohydric có thể được sinh ra vào lúc phản ứng, mà có thể gây ăn mòn thiết bị, và do đó tetraamin platin đinitrat không phải là muối clorua mà là muối platin chứa platin có tính phân tán cao được ưu tiên.

Các ví dụ về muối paladi bao gồm paladi clorua, tetraammin paladi nitrat, diaminopaladi nitrat, và tương tự. Nếu muối clorua được sử dụng, axit clohydric có thể được sinh ra vào lúc phản ứng, mà có thể gây ăn mòn thiết bị, và do đó tetraammin paladi nitrat không phải là muối clorua mà là muối paladi chứa paladi có tính phân tán cao được ưu tiên.

Hàm lượng của kim loại hoạt động được mang trong nền mang bao gồm zeolit theo phương án của sáng chế tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,001 đến 20% khối lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,001 đến 5% khối lượng, tính theo khối lượng của nền mang. Nếu hàm lượng của kim loại được mang nhỏ hơn 0,001% khối lượng, sẽ khó truyền chức năng hydro hóa/khử hydro hóa định trước. Mặt khác, nếu hàm lượng của kim loại được mang lớn hơn 20% khối lượng, hàm lượng này không thích hợp vì hiện tượng giảm nhẹ có thể dễ dàng phát triển do sự crackinh hydrocacbon trên kim loại hoạt động, và kết quả, hiệu suất của phân đoạn cần tạo ra có xu hướng giảm, và hơn nữa, chi phí đối với chất xúc tác có thể tăng.

Ngoài ra, nếu chất xúc tác hydro đồng phân hóa theo phương án của sáng chế được dùng cho quá trình hydro đồng phân hóa của dầu hydrocacbon 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/molybden; hỗn hợp coban/molybden; hỗn hợp niken/molybden/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% khối lượng, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,01 đến 30% khối lượng, tính theo khối lượng của nền mang.

Theo phương án này, tốt hơn nếu nung tiền chất xúc tác sao cho các chất tạo cấu trúc hữu cơ còn lại trong tiền chất làm nền mang vẫn còn lại. Cụ thể hơn, tốt hơn nếu thiết lập các điều kiện gia nhiệt sao cho hàm lượng cacbon của chất xúc tác hydro đồng phân hóa cần tạo ra sẽ nằm trong khoảng từ 0,4 đến 2,5% khối lượng. Hơn nữa, tốt hơn nếu thiết lập các điều kiện gia nhiệt sao cho thể tích của các lỗ hổng tế vi sẽ nằm trong khoảng từ 0,02 đến 0,11 cm³/g trên khối lượng đơn vị của chất xúc tác hydro đồng phân hóa cần tạo ra và thể tích của các lỗ hổng tế vi sẽ nằm trong khoảng từ 0,04 đến 0,12 cm³/g trên khối lượng đơn vị của zeolit chứa trong chất xúc tác.

Hàm lượng cacbon của chất xúc tác hydro đồng phân hóa được tính bằng cách phân tích nó 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.

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 hổng tế vi trong chất xúc tác 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, Ngoài ra, 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 (% khối lượng) của zeolit chứa trong chất xúc tác.

Tốt hơn nếu chất xúc tác hydro đồng phân hóa theo phương án thứ nhất được khử sau quá trình nung nêu trên, tốt hơn là sau khi nạp chất xúc tác hydro đồng phân hóa vào trong thiết bị phản ứng trong đó phản ứng hydro đồng phân hóa diễn ra. Cụ thể hơn, tốt hơn nếu chất xúc tác hydro đồng phân hóa theo phương án thứ nhất 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 tiến hành các bước nêu trên, hoạt độ cao đối với quá trình khử sáp dầu hydrocacbon có thể được truyền một cách đảm bảo hơn cho chất xúc tác.

Trong một khía cạnh khác theo phương án thứ nhất của sáng chế, chất xúc tác hydro đồng phân hóa bao gồm: nền mang bao gồm zeolit có cấu trúc lỗ hổng một chiều bao gồm vòng 10 cạnh và chất kết dính; và platin và/hoặc paladi được mang trên nền mang này, zeolit thu được từ zeolit đã được trao đổi ion được điều chế bằng cách trao đổi ion zeolit chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ, mà chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ và có cấu trúc lỗ hổng một chiều bao gồm vòng 10 cạnh, trong dung dịch chứa các ion và/hoặc các proton amoni, và chất xúc tác có hàm lượng cacbon nằm trong khoảng từ 0,4 đến 2,5% khối lượng.

Trong một khía cạnh khác nữa của phương án thứ nhất của sáng chế, chất xúc tác hydro đồng phân hóa bao gồm: nền mang bao gồm zeolit có cấu trúc lỗ

hồng một chiều bao gồm vòng 10 cạnh và chất kết dính; và platin và/hoặc paladi được mang trên nền mang này, 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, trong đó zeolit này thu được từ zeolit đã được trao đổi ion được điều chế bằng cách trao đổi ion zeolit chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ, mà chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ và có cấu trúc lỗ hồng một chiều bao gồm vòng 10 cạnh, trong dung dịch chứa các ion và/hoặc các proton amoni, 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. Theo phương án này, tốt hơn nếu hàm lượng cacbon của chất xúc tác nằm trong khoảng từ 0,4 đến 2,5% khối lượng.

Chất xúc tác hydro đồng phân hóa có thể được tạo ra bởi phương pháp nêu trên. Hàm lượng cacbon của chất xúc tác, thể tích của các lỗ hồng tế vi trên khối lượng đơn vị của chất xúc tác, và thể tích của các lỗ hồng tế vi trên khối lượng đơn vị của zeolit chứa trong chất xúc tác có thể được thiết lập trong các khoảng tương ứng nêu trên, bằng cách điều chỉnh một cách thích hợp các điều kiện dưới đây: hàm lượng của zeolit đã được trao đổi ion cần được kết hợp trong hỗn hợp chứa zeolit đã được trao đổi ion và chất kết dính; điều kiện gia nhiệt đối với hỗn hợp này trong môi trường khí N₂; và điều kiện gia nhiệt đối với tiền chất xúc tác trong môi trường chứa oxy phân tử.

Zeolit ZSM-22

Zeolit ZSM-22 theo sáng chế có thể được tạo ra bằng cách trao đổi ion aluminosilicat tinh thể có cấu trúc lỗ hồng một chiều bao gồm vòng 10 cạnh, được tổng hợp trong sự có mặt của chất tạo cấu trúc hữu cơ chứa 1,8-diamino octan, trong dung dịch chứa các ion và/hoặc các proton amoni ở trạng thái chất tạo cấu trúc hữu cơ được chứa trong đó, trong đó trong mẫu nhiễu xạ tia X bột của bột đã được nung tỷ lệ của cường độ I₁/I₂ giữa cường độ pic I₁ xuất hiện tại $2\theta = 8,1 \pm 0,5^\circ$ và cường độ pic I₂ xuất hiện tại $2\theta = 20,3 \pm 0,5^\circ$ bằng 1 hoặc nhỏ hơn; diện tích bề mặt ngoài của bột đã được nung, được xác định bằng phương pháp đo sự hấp phụ nitơ, bằng 40 m²/g hoặc lớn hơn; và thể tích của các

lỗ hổng tế vi của bột đã được nung, được xác định bằng phương pháp đo sự hấp phụ nitơ, nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,11 cm³/g.

Tên mã "ZSM-22" của zeolit ZSM-22 ở đây dùng để chỉ zeolit có cấu trúc TON được quy định bởi International Zeolit Association (IZA).

Đối với điều kiện để tạo ra bột đã được nung, nếu zeolit ZSM-22 được sử dụng làm vật liệu làm nền mang của chất xúc tác, điều kiện để nung vật liệu làm nền mang chứa zeolit ZSM-22 có thể được thiết lập.

Phương pháp sản xuất zeolit ZSM-22 theo sáng chế sẽ được mô tả.

Aluminosilicat tinh thể có cấu trúc lỗ hổng một chiều bao gồm vòng 10 cạnh có thể được tổng hợp bằng cách thủy nhiệt từ hỗn hợp chứa nguồn silic oxit, nguồn nhôm, và các chất tạo cấu trúc hữu cơ chứa 1,8-diamino octan.

Aluminosilicat tinh thể có khả năng kết tinh, mà thể hiện rằng aluminosilicat tinh thể là chất được tạo mạng không gian có nền được lặp lại; tức là, aluminosilicat tinh thể có thể nhiễu xạ các tia X tới.

Phương pháp tổng hợp thủy nhiệt dùng để chỉ phương pháp để tổng hợp hợp chất được tiến hành tại nhiệt độ và áp suất cao trong sự có mặt của nước nóng hoặc để cho tinh thể của hợp chất này lớn lên; cụ thể hơn, trong phương pháp tổng hợp bằng thủy nhiệt, nguyên liệu và nước được gia nhiệt trong vỏ kín áp lực được làm kín. Theo phương án này, phương pháp đã biết có thể được sử dụng.

Các ví dụ về nguồn silic oxit bao gồm: silic oxit dạng keo; thủy tinh lỏng; aerosil; aerogel; silic oxit sol; silic oxit gel; bột silic oxit; silicat; và chất tương tự.

Các ví dụ về nguồn nhôm bao gồm: nhôm sulfat; nhôm nitrat; nhôm clorua; boehmit; pseudo boehmite; nhôm hydroxit; và tương tự.

Đối với chất tạo cấu trúc hữu cơ, các hợp chất ngoài 1,8-diamino octan có thể được sử dụng một cách đồng thời trong khoảng trong đó các hiệu quả của sáng chế không bị giảm. Các ví dụ về các hợp chất như vậy bao gồm: 1,6-diaminohexan; và hợp chất tương tự.

Đối với điều kiện cho việc tổng hợp thủy nhiệt, nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 đến 300°C và áp suất nằm trong khoảng từ áp suất khí quyển đến 2 MPa có thể được thiết lập.

Tốt hơn nếu tỷ số mol giữa silic và nhôm ($[Si]/[Al]$) (dưới đây được gọi đơn giản là "tỷ lệ Si/Al") chứa trong aluminosilicat tinh thể có cấu trúc lỗ hổng một chiều bao gồm vòng 10 cạnh nằm trong khoảng từ 10 đến 400, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 20 đến 350. Nếu tỷ lệ Si/Al nhỏ hơn 10, hoạt độ của parafin mạch thẳng cho quá trình chuyển hóa sẽ cao, nhưng tỷ lệ này là không thích hợp vì tính chọn lọc đối với quá trình đồng phân hóa thành isoparafin có thể giảm và phản ứng crackinh xảy ra do tăng nhiệt độ phản ứng có xu hướng tăng một cách đột ngột trong trường hợp này. Mặt khác, nếu tỷ lệ Si/Al lớn hơn 400, tỷ lệ này là không thích hợp vì sẽ khó đạt được hoạt tính xúc tác cao cần có để chuyển hóa parafin mạch thẳng.

Aluminosilicat tinh thể tổng hợp được, tốt hơn nếu được rửa và sấy thường chứa các cation của kim loại kiềm làm các cation đối, và các chất tạo cấu trúc hữu cơ bao gồm 1,8-diamino octan chứa trong cấu trúc lỗ hổng.

Aluminosilicat tinh thể sau đó được trao đổi ion trong dung dịch chứa các ion và/hoặc các proton amoni trong trạng thái bao gồm các chất tạo cấu trúc hữu cơ. Tốt hơn nếu aluminosilicat tinh thể là bột chỉ được tổng hợp và được sấy: tức là, tốt hơn nếu aluminosilicat tinh thể là bột mà không được xử lý nung để loại bỏ các chất tạo cấu trúc hữu cơ chứa trong aluminosilicat tinh thể.

Các cation đối chứa trong zeolit chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ được trao đổi với các ion và/hoặc các proton amoni bằng cách xử lý trao đổi ion. Đồng thời, một số chất tạo cấu trúc hữu cơ chứa trong zeolit chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ được loại bỏ.

Tốt hơn nếu dung dịch dùng trong quá trình xử lý trao đổi ion là dung dịch được tạo ra bằng dung môi chứa ít nhất 50% thể tích là nước, và tốt hơn nữa là dung dịch nước. Các ví dụ về hợp chất cung cấp các ion amoni trong dung dịch bao gồm các muối amoni vô cơ và hữu cơ, như amoni clorua, amoni sulfat,

amoni nitrat, amoni phosphat, amoni axetat, và tương tự. Mặt khác, về hợp chất cung cấp các proton cho dung dịch, các axit vô cơ, như axit clohydric, axit sulfuric, axit nitric thường được sử dụng. Zeolit đã được trao đổi ion (theo phương án này, zeolit chứa amoni) được điều chế bằng cách trao đổi ion zeolit chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ giải phóng amoni ở giai đoạn sau của quá trình nung thành phần xúc tác; và các cation đổi trở thành các proton để cuối cùng tạo ra các tâm axit Bronsted. Tốt hơn nếu sử dụng các ion amoni là các gốc cation được dùng trong quá trình trao đổi ion. Tốt hơn nếu hàm lượng của các ion và/hoặc các proton amoni chứa trong dung dịch được thiết lập sao cho hàm lượng của các ion và/hoặc các proton amoni chứa trong dung dịch sẽ nằm trong khoảng từ 10 đến 1,000 đương lượng so với tổng hàm lượng của các cation đổi và các chất tạo cấu trúc hữu cơ chứa trong zeolit chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ được sử dụng.

Việc xử lý trao đổi ion nêu trên có thể được tiến hành đối với nền mang tinh aluminosilicat tinh thể dạng bột, hoặc nếu không có thể được tiến hành đối với khối ép đùn thu được bằng cách ép đùn hỗn hợp được tạo ra bằng cách kết hợp oxit vô cơ, là chất kết dính, với aluminosilicat tinh thể trước khi xử lý trao đổi ion. Tuy nhiên, khối ép đùn này có thể dễ bị biến chất và trở thành bột nếu khối ép đùn được xử lý trao đổi ion mà không cần nung nó, và do đó, tốt hơn nếu tiến hành việc xử lý trao đổi ion đối với aluminosilicat tinh thể dạng bột.

Tốt hơn nếu thực hiện việc xử lý trao đổi ion theo phương pháp thông thường, tức là, bằng phương pháp trong đó zeolit chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ được nhúng vào dung dịch chứa các ion và/hoặc các proton amoni, tốt hơn nếu dung dịch nước, và hỗn hợp này được khuấy hoặc được tạo tầng sôi. Hơn nữa, tốt hơn nếu việc khuấy và việc tạo tầng sôi được tiến hành ở trạng thái được gia nhiệt để tăng hiệu quả của quá trình trao đổi ion. Trong sáng chế, phương pháp trong đó dung dịch nước được gia nhiệt và sự trao đổi ion được tiến hành dưới các điều kiện đùn hồi lưu xem lạ đặc biệt được ưu tiên.

Hơn nữa, xét về mặt làm tăng hiệu quả của sự trao đổi ion, tốt hơn nếu

dung dịch này được trao đổi với dung dịch mới một lần hoặc hai lần hoặc nhiều hơn trong quá trình trao đổi ion của zeolit bằng dung dịch này, và tốt hơn nếu dung dịch này được trao đổi với dung dịch mới một lần hoặc hai lần. Nếu dung dịch được trao đổi một lần, hiệu quả của sự trao đổi ion có thể tăng theo cách dưới đây, ví dụ: zeolit chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ được nhúng vào dung dịch chứa các ion và/hoặc các proton amoni; dung dịch này sau đó được gia nhiệt dưới điều kiện hồi lưu 1 đến 6 giờ; sau đó dung dịch này được trao đổi với dung dịch mới; và tiếp tục được gia nhiệt dưới điều kiện hồi lưu trong 6 đến 12 giờ.

Bằng cách thực hiện việc xử lý trao đổi ion, hầu như tất cả các cation đối, như kim loại kiềm, in aluminosilicat tinh thể có thể được trao đổi với các ion và/hoặc các proton amoni. Mặt khác, mặc dù một số chất tạo cấu trúc hữu cơ chứa trong aluminosilicat tinh thể được loại bỏ bằng cách xử lý trao đổi ion, nên thường khó loại bỏ một cách hoàn toàn các chất tạo cấu trúc hữu cơ, và một số chất tạo cấu trúc hữu cơ khác có thể còn lại bên trong aluminosilicat tinh thể.

Để sấy aluminosilicat tinh thể đã được trao đổi ion, aluminosilicat tinh thể có thể được gia nhiệt tại nhiệt độ bằng 350°C hoặc nhỏ hơn, tốt hơn là tại 100°C hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là tại 80°C hoặc nhỏ hơn. Đối với môi trường sấy, môi trường khí nitơ hoặc môi trường chứa khí oxy phân tử, như môi trường không khí, có thể được sử dụng. Aluminosilicat tinh thể đã được trao đổi ion có thể được sấy bằng cách gia nhiệt như nêu trên, và do đó tính dễ xử lý của aluminosilicat tinh thể có thể được cải thiện.

Zeolit ZSM-22 theo sáng chế được tạo ra theo cách thức như nêu trên.

Trong zeolit ZSM-22 theo sáng chế, trong mẫu nhiễu xạ tia X bột của bột đã được nung, tỷ lệ của cường độ I_1/I_2 giữa cường độ pic I_1 xuất hiện tại $2\theta = 8,1 \pm 0,5^\circ$ và cường độ pic I_2 xuất hiện tại $2\theta = 20,3 \pm 0,5^\circ$ bằng 1 hoặc nhỏ hơn.

Mẫu nhiễu xạ tia X của bột được đo bằng "X-ray Diffractometer RINT 2500" (sản phẩm của Rigaku Corporation) dưới các điều kiện sau:

Nguồn tia X: Cu-K α line;

Điện áp: 50 kV; và

Dòng điện: 200 mA

Trong mẫu nhiễu xạ tia X của bột zeolit, pic xuất hiện tại $2\theta = 8,1^\circ$ thể hiện mặt phẳng (110) và pic xuất hiện tại $2\theta = 20,3^\circ$ thể hiện mặt phẳng (021). Trong zeolit ZSM-22, mặt phẳng (110) được cho là chỉ số chỉ khả năng kết tinh theo trục lớn (L), và mặt phẳng (021) được cho là chỉ số chỉ khả năng kết tinh theo trục nhỏ (D). Nếu tỷ lệ cường độ I_1/I_2 bằng 1 hoặc nhỏ hơn, chỉ số này được cho là gợi ý rằng zeolit ZSM-22 là tinh thể.

Xét về zeolit ZSM-22 là tinh thể, tốt hơn nếu tỷ lệ cường độ I_1/I_2 nêu trên là 0,9 hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là 0,7 hoặc nhỏ hơn.

Đối với zeolit ZSM-22 theo sáng chế, diện tích bề mặt ngoài được xác định bằng phương pháp đo sự hấp phụ nitơ đối với bột đã được nung bằng 40 m²/g hoặc lớn hơn, và để ức chế phản ứng crackinh, tốt hơn nếu diện tích bề mặt ngoài này là 50 m²/g hoặc lớn hơn, và tốt hơn nữa là 70 m²/g hoặc lớn hơn.

Diện tích bề mặt ngoài nêu trên được xác định làm diện tích bề mặt ngoài trên khối lượng đơn vị của zeolit ZSM-22 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,

Đối với zeolit ZSM-22 theo sáng chế, thể tích của các lỗ hổng tế vi của bột đã được nung, được xác định bằng phương pháp đo sự hấp phụ nitơ, nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,11 cm³/g, và để ức chế phản ứng crackinh, thể tích của các lỗ hổng tế vi nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,10 cm³/g được ưu tiên, và thể tích của các lỗ hổng tế vi nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,05 cm³/g được ưu tiên hơn.

Thể tích của các lỗ hổng tế vi được xác định làm thể tích của các lỗ hổng tế vi trên khối lượng đơn vị của zeolit ZSM-22 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.

Đối với điều kiện để tạo ra bột đã được nung, nếu zeolit ZSM-22 được dùng làm vật liệu làm nền mang chất xúc tác, điều kiện để nung vật liệu làm nền mang chứa zeolit ZSM-22 có thể được thiết lập. Ví dụ, nếu khối ép đùn được tạo ra bằng cách ép đùn hỗn hợp chứa zeolit ZSM-22 và chất kết dính được sử dụng làm vật liệu làm nền mang chất xúc tác, các điều kiện gia nhiệt để nung khối ép đùn có thể được chọn làm điều kiện tạo ra bột đã được nung.

Đối với zeolit ZSM-22 theo sáng chế, tốt hơn nếu diện tích bề mặt ngoài, được xác định bằng phương pháp đo sự hấp phụ nitơ đối với bột đã được nung được tạo ra bằng cách sấy zeolit ZSM-22 tại 60°C và sau đó nung zeolit ZSM-22 tại 300°C trong 3 giờ trong môi trường khí nitơ, là 40 m²/g hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là 50 m²/g hoặc lớn hơn, và còn tốt hơn nữa là 70 m²/g hoặc lớn hơn. Ngoài ra, tốt hơn nếu thể tích của các lỗ hồng tế vi được xác định bằng phương pháp đo sự hấp phụ nitơ đối với bột đã được nung được tạo ra bằng cách sấy zeolit ZSM-22 tại 60°C và sau đó nung zeolit ZSM-22 tại 300°C trong 3 giờ trong môi trường khí nitơ, nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,11 cm³/g, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,10 cm³/g, và còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,05 cm³/g.

Chất xúc tác hydro đồng phân hóa theo phương án thứ hai của sáng chế

Các đặc trưng của chất xúc tác hydro đồng phân hóa theo phương án thứ hai bị giảm do việc sản xuất nó bằng phương pháp cụ thể. Dưới đây, chất xúc tác hydro đồng phân hóa theo phương án thứ hai sẽ được mô tả có dựa vào 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 sản xuất tiền chất làm nền mang bằng cách nung vật liệu làm nền mang tại nhiệt độ nằm trong khoảng từ 250 đến 350°C, vật liệu làm nền mang này chứa zeolit ZSM-22 theo sáng chế hoặc zeolit ZSM-22 đã được gia nhiệt, được tạo ra bằng cách gia nhiệt zeolit ZSM-22 theo sáng chế tại nhiệt độ bằng 350°C hoặc nhỏ hơn; và bước thứ hai sản xuất chất xúc tác hydro đồng phân hóa, được điều chế bằng cách nung tiền chất xúc tác, tiền chất

xúc tác này được điều chế trên cơ sở tiền chất làm nền mang bao gồm muối platin và/hoặc muối paladi, tại nhiệt độ nằm trong khoảng từ 350 đến 400°C trong môi trường chứa oxy phân tử, chất xúc tác hydro đồng phân hóa này chứa nền mang bao gồm zeolit ZSM-22 và mang platin và/hoặc paladi.

Ở bước thứ nhất, tốt hơn nếu điều chế tiền chất làm nền mang bằng cách nung hỗn hợp bao gồm zeolit ZSM-22 như vật liệu làm nền mang và chất kết dính tại nhiệt độ nằm trong khoảng từ 250 đến 300°C. Đối với môi trường ở bước thứ nhất, môi trường khí nitơ hoặc môi trường chứa khí oxy phân tử, như môi trường không khí, có thể được sử dụng.

Đối với hỗn hợp bao gồm zeolit ZSM-22 và chất kết dính, khối ép đùn được ưu tiên, được tạo ra bằng cách ép đùn chế phẩm được tạo ra bằng cách kết hợp oxit vô cơ, là chất kết dính, với zeolit ZSM-22 được sản xuất bởi phương pháp nêu trên. Mục đích của việc kết hợp oxit vô cơ với zeolit ZSM-22 là để cải thiện độ bền cơ học của nền mang được tạo ra bằng cách nung khối ép đùn (cụ thể là nền mang dạng bột) đến mức độ chấp nhận được, và các tác giả sáng chế đã nhận thấy rằng việc lựa chọn loại oxit vô cơ có ảnh hưởng đến độ chọn lọc sự đồng phân hóa của chất xúc tác hydro đồng phân hóa. Ở khía cạnh này, để làm oxit vô cơ nêu trên, ít nhất một oxit vô cơ được chọn từ nhóm bao gồm nhôm oxit, silic oxit, titan oxit, boria, 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. Trong số chúng, để cải thiện hơn độ chọn lọc sự đồng phân hóa của chất xúc tác hydro đồng phân hóa, silic oxit và nhôm oxit được ưu tiên, 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, boria, ziricon oxit, magie oxit, xeri (IV) oxit, kẽm oxit, và phospho oxit, và oxit phức hợp chủ yếu có nhôm oxit chứa thành phần nhôm oxit chiếm 50% khối lượng của oxit phức hợp làm thành phần chính của nó được ưu tiên; và nhôm oxit-silic oxit đặc biệt được ưu tiên hơn.

Tốt hơn nếu tỷ lệ kết hợp giữa zeolit ZSM-22 và oxit vô cơ trong hỗn hợp

nằm trong khoảng từ 10:90 đến 90:10, và tốt hơn nữa là 30:70 đến 85:15, là tỷ lệ của zeolit ZSM-22 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 vượt quá 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 ZSM-22 không chỉ giới hạn ở phương pháp cụ thể, và có thể sử dụng phương pháp thông thường, trong đó chất lỏng nhót được tạo ra bằng cách bổ sung chất lỏng, như lượng nước thích hợp, vào bột zeolit ZSM-22 và oxit vô cơ và chất lỏng nhót tạo thành được nhào bằng máy nhào và tương tự.

Hỗn hợp bao gồm zeolit ZSM-22 và oxit vô cơ hoặc chất lỏng nhót bao gồm 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 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 20 mm chẳng hạn.

Theo phương án này, tốt hơn nếu điều chế tiền chất làm nền mang bằng cách nung khối ép đùn được tạo ra bằng phương pháp nêu trên ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 250 đến 350°C trong môi trường khí N₂. Thời gian gia nhiệt ưu tiên nằm trong khoảng từ 0,5 đến 10 giờ, và thời gian gia nhiệt nằm trong khoảng từ 1 đến 5 giờ được ưu tiên hơn.

Theo phương án này, nếu nhiệt độ nung nhỏ hơn 250°C, một lượng lớn các chất tạo cấu trúc hữu cơ có thể còn lại, và do đó các lỗ hồng tế vi của zeolit

có thể bị tắc do các chất tạo cấu trúc còn lại. Trong trường hợp này, vị trí hoạt hoá sự đồng phân hoá được cho là tồn tại ở lân cận của miệng của lỗ hồng tế vi, và do đó, nền phản ứng không thể phân tán được vào trong các lỗ hồng tế vi do các lỗ hồng tế vi bị tắc, ức chế sự phát triển của phản ứng đồng phân hóa vì vị trí hoạt hoá bị bao phủ, và kết quả, mức độ chuyển hóa đủ cao của sự chuyển hóa parafin mạch thẳng có xu hướng trở nên khó đạt được. Mặt khác, nếu nhiệt độ nung cao hơn 350°C , độ chọn lọc sự đồng phân hóa của chất xúc tác hydro đồng phân hóa tạo thành có thể không được cải thiện một cách thích hợp.

Nhiệt độ giới hạn dưới được thiết lập trong quá trình tạo ra tiền chất làm nền mang bằng cách nung khối ép đùn tốt hơn là tại 280°C hoặc cao hơn. Nhiệt độ giới hạn trên được thiết lập trong quy trình này tốt hơn là 330°C hoặc nhỏ hơn.

Theo phương án này, tốt hơn nếu gia nhiệt hỗn hợp sao cho một số chất tạo cấu trúc hữu cơ chứa trong khối ép đùn còn sót lại. Cụ thể hơn, tốt hơn nếu thiết lập các điều kiện gia nhiệt hàm lượng cacbon của chất xúc tác hydro đồng phân hóa được tạo ra sau khi quy trình nung dưới đây được tiến hành sau khi kim loại được mang sẽ nằm trong khoảng từ 0,5 đến 3,5% khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 3,0% khối lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 2,5% khối lượng, và còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,8 đến 2,5% khối lượng. Hơn nữa, tốt hơn nếu thiết lập các điều kiện gia nhiệt sao cho thể tích của các lỗ hồng tế vi sẽ nằm trong khoảng từ 0,02 đến 0,12 cm^3/g trên khối lượng đơn vị của chất xúc tác hydro đồng phân hóa được tạo ra sau khi việc nung dưới đây được tiến hành sau khi kim loại được mang và sao cho thể tích của các lỗ hồng tế vi sẽ nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,11 cm^3/g trên khối lượng đơn vị của zeolit chứa trong chất xúc tác.

Tiếp theo, tiền chất xúc tác được tạo ra trên cơ sở tiền chất làm nền mang bao gồm muối platin và/hoặc muối paladi được nung ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 350 đến 400°C , tốt hơn là nằm trong khoảng từ 380 đến 400°C , và tốt hơn nữa là 400°C , trong môi trường chứa oxy phân tử để tạo ra chất xúc tác

hydro đồng phân hóa trong đó platin và/hoặc paladi được mang trên nền mang này chứa zeolit. Lưu ý rằng việc mô tả "trong môi trường chứa oxy phân tử" dùng để chỉ sự tiếp xúc của tiền chất với khí chứa khí oxy, đặc biệt tốt hơn là với không khí. Thời gian để nung tốt hơn là 0,5 đến 10 giờ, và tốt hơn nữa là 1 đến 5 giờ.

Các ví dụ về các muối platin bao gồm axit cloplatinic, tetraamin platin đinitrat, dinitroamino platin, tetraammin dichloroplatin, và muối tương tự. Nếu muối clorua được sử dụng, axit clohydric có thể được sinh ra vào lúc phản ứng, mà có thể gây ăn mòn thiết bị, và do đó tetraamin platin đinitrat không phải là muối clorua mà là muối platin chứa platin có tính phân tán cao được ưu tiên.

Các ví dụ về muối paladi bao gồm paladi clorua, tetraammin paladi nitrat, diaminopaladi nitrat, và muối tương tự. Nếu muối clorua được sử dụng, axit clohydric có thể được sinh ra vào lúc phản ứng, mà có thể gây ăn mòn thiết bị, và do đó tetraammin paladi nitrat không phải là muối clorua mà là muối paladi chứa paladi có tính phân tán cao được ưu tiên.

Hàm lượng của kim loại hoạt động được mang trong nền mang bao gồm zeolit theo phương án của sáng chế tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,001 đến 20% khối lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,001 đến 5% khối lượng, tính theo khối lượng của nền mang. Nếu hàm lượng của kim loại được mang nhỏ hơn 0,001% khối lượng, sẽ khó truyền chức năng hydro hóa/khử hydro hóa định trước. Mặt khác, nếu hàm lượng của kim loại được mang lớn hơn 20% khối lượng, hàm lượng này không thích hợp vì hiện tượng giảm nhẹ có thể dễ dàng phát triển do sự crackinh hydrocacbon trên kim loại hoạt động, và kết quả, hiệu suất của phần cắt cần 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 dầu hydrocacbon 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/molybden; hỗn hợp coban/molybden; hỗn hợp niken/molybden/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% khối lượng, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,01 đến 30% khối lượng, tính theo khối lượng của nền mang.

Theo phương án này, tốt hơn nếu nung tiền chất xúc tác sao cho các chất tạo cấu trúc hữu cơ còn lại trong tiền chất làm nền mang vẫn còn lại. Cụ thể hơn, tốt hơn nếu thiết lập các điều kiện gia nhiệt sao cho hàm lượng cacbon của chất xúc tác hydro đồng phân hóa được tạo ra sau khi việc nung dưới đây được tiến hành sau khi kim loại được mang sẽ nằm trong khoảng từ 0,5 đến 3,5% khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 3,0% khối lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 2,5% khối lượng, và còn tốt hơn nữa là 0,8 đến 2,5% khối lượng. Hơn nữa, tốt hơn nếu thiết lập các điều kiện gia nhiệt sao cho thể tích của các lỗ hổng tế vi sẽ nằm trong khoảng từ 0,02 đến 0,12 cm³/g trên khối lượng đơn vị của chất xúc tác hydro đồng phân hóa cần tạo ra và that thể tích của các lỗ hổng tế vi sẽ nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,11 cm³/g trên khối lượng đơn vị của zeolit chứa trong chất xúc tác.

Hàm lượng cacbon của chất xúc tác hydro đồng phân hóa được tính bằng cách phân tích nó 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.

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 hổng tế vi trên khối lượng đơn vị in chất xúc tác 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, Thể tích của các lỗ hồng tế vi trên khối lượng đơn vị của chất xúc tác được tính bằng cách chia thể tích của các lỗ hồng tế vi tính được cho hàm lượng của chất xúc tác được dùng trong việc đo sự hấp phụ nitơ.

Tốt hơn nếu chất xúc tác hydro đồng phân hóa theo phương án thứ hai được khử sau quá trình nung nêu trên, tốt hơn là sau khi nạp chất xúc tác hydro đồng phân hóa vào trong thiết bị phản ứng mà phản ứng hydro đồng phân hóa xảy ra trong đó. Cụ thể hơn, tốt hơn nếu chất xúc tác hydro đồng phân hóa theo phương án thứ hai 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 tiến hành các bước nêu trên, hoạt độ cao đối với quá trình khử sáp dầu hydrocacbon có thể được truyền một cách đảm bảo hơn cho chất xúc tác.

Các tác giả sáng chế cho rằng chất xúc tác hydro đồng phân hóa theo phương án thứ hai có thể được tạo ra có độ chọn lọc sự đồng phân hóa cao vì sự đóng góp của các yêu cầu dưới đây để khử chức năng crackinh của chất xúc tác. Cụ thể hơn, chức năng crackinh của chất xúc tác hydro đồng phân hóa thường giảm mạnh so với chức năng crackinh của zeolit thông thường có cấu trúc lỗ hồng một chiều bao gồm vòng 10 cạnh và được dùng trong các chất xúc tác hydro đồng phân hóa vì:

(1) hàm lượng vừa phải của 1,8-diamino octan còn lại vì zeolit ZSM-22 theo sáng chế được tổng hợp bằng các chất tạo cấu trúc hữu cơ riêng, trở thành zeolit ZSM-22 có các vi tinh thể và diện tích bề mặt ngoài lớn, và được trao đổi ion ở trạng thái bao gồm các chất tạo cấu trúc hữu cơ; và

(2) hiện tượng hấp trên các khung zeolit, có thể xảy ra do việc nung, có thể được loại trừ bằng cách gia nhiệt vật liệu làm nền mang bao gồm zeolit ZSM-22 nêu trên tại nhiệt độ nằm trong khoảng từ 250 đến 350°C trước khi mang kim loại hoạt động và tại nhiệt độ nằm trong khoảng từ 350 đến 400°C sau

khi kim loại hoạt động này được mang.

Phương pháp để khử sáp dầu hydrocacbon

Dưới đây, phương pháp để khử sáp dầu hydrocacbon theo sáng chế sẽ được mô tả. TPhương pháp để khử sáp dầu hydrocacbon theo sáng chế bao gồm bước chuyển hóa một số hoặc toàn bộ các parafin mạch thẳng thành các isoparafin bằng cách cho dầu hydrocacbon bao gồm 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 trong sự có mặt của hydro.

Dầu hydrocacbon (dầu cần xử lý), mà được tiếp xúc trong phương pháp để khử sáp dầu hydrocacbon theo sáng chế không chỉ giới hạn ở loại cụ thể nếu dầu hydrocacbon bao gồm các parafin mạch thẳng có 10 nguyên tử cacbon hoặc lớn hơn, và tốt hơn nếu có thể chứa các parafin mạch thẳng với số cacbon bằng 15 hoặc lớn hơn. Cụ thể hơn, các ví dụ về dầu hydrocacbon như vậy bao gồm: các phần cất tương đối nhẹ, như dầu hỏa 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 trong khí quyển (các cặn chưng cất ở áp suất khí quyển), các cặn trong tháp cất chân không, các cặn chưng 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 trong chân không, dầu cặn, và dầu tổng hợp FT; và các dầu nặng khác. Ngoài ra, dầu hydrocacbon nêu trên có thể chứa các thành phần sáp bao gồm các hydrocacbon naphtenic có nhóm alkyl mạch dài, thẳng hoặc thành phần sáp bao gồm các hydrocacbon thơm làm mạch bên ngoài parafin mạch thẳng.

Đối với dầu hydrocacbon được dùng trong phương án này, dầu hydrocacbon bao gồm các hydrocacbon có 10 nguyên tử cacbon hoặc lớn hơn có điểm sôi bằng 180°C hoặc cao hơn đặc biệt được ưu tiên. Dầu hydrocacbon nhẹ hơn dầu 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 yêu cầu để thực hiện việc khử sáp là thấp trong trường hợp này.

Mặt khác, đặc biệt có hiệu quả nếu áp dụng phương khử sáp theo sáng chế đối với: các nguyên liệu chung cất chứa các thành phần sáp, tức là, các nguyên liệu chung cất trung bình bao gồm các dầu gazoin, dầu hoả, và các nhiên liệu phân lực; các nguyên liệu chất bôi trơn; và các dầu đun, và ngoài ra, các phân cất khác mà cần đến để điểm chảy và độ nhớt 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 trong chân không, các cặn chung cất ở áp suất khí quyển, các cặn chung cất chân không, rafinat chất bôi trơn, nguyên liệu chất bôi trơn, braistốc (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 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 bao gồm: dầu gazoin trong chân không, dầu gazoin trong 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, braistốc (dầu bóng), sáp mềm, dầu đã tách parafin, sáp parafin, sáp vi tinh thể, vorzalin, và sáp tổng hợp Fischer Tropsch, và tốt hơn nữa là ít nhất là một nguyên liệu được chọn từ nhóm bao gồm: các cặn chung cất ở áp suất khí quyển, các cặn chung cất chân không, dầu gazoin trong chân không, sáp mềm, và sáp tổng hợp Fischer Tropsch.

Trong phương pháp để khử sáp dầu hydrocacbon theo sáng chế, các ví dụ về các điều kiện phản ứng trong quá trình chuyển hóa ít nhất một phần của các parafin mạch thẳng thành các isoparafin bao gồm như sau.

Nhiệt độ hydro đồng phân hoá được ưu tiên nằm trong khoảng từ 200 đến 450°C, và nhiệt độ nằm trong khoảng từ 220 đến 400°C được ưu tiên hơn. Nếu

nhệt độ phản ứng nhỏ hơn 200°C , sự đồng phân hóa của 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 crackinh dầu hydrocacbon là đáng kể và hiệu suất của hydrocacbon cần tạo ra có xu hướng giảm.

Đối với áp suất cho phản ứng hydro đồng phân hóa, áp suất nằm trong khoảng từ 0, nằm trong khoảng từ 1 đến 20 MPa được ưu tiên, và áp suất nằm trong khoảng từ 0,5 đến 15 MPa được ưu tiên hơn. Nếu áp suất phản ứng nhỏ 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 dầu hydrocacbon với chất xúc tác tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,01 đến 100 giờ⁻¹, và tốt hơn nữa là 0,1 đến 50 giờ⁻¹. Nếu vận tốc thể tích sản phẩm lỏng nhỏ hơn 0,01 giờ⁻¹, sự crackinh dầu hydrocacbon có thể phát triển quá mức một cách dễ dàng, và do đó hiệu suất sản xuất hydrocacbon cần được tạo ra có thể sẽ giảm. Mặt khác, nếu vận tốc thể tích sản phẩm lỏng cao hơn 100 giờ⁻¹, sự phát triển của sự đồng phân hóa của các parafin mạch thẳng chứa trong dầu 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 dầu hydrocacbon tốt hơn là nằm trong khoảng từ 100 đến 1,000 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, ví dụ, nguyên liệu chứa các hợp chất của lưu huỳnh và các hợp chất của nitơ, hiệu quả 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 1,000 Nm³/m³, quy trình kinh tế có thể sẽ khó đạt được vì phải cần đến các thiết bị cấp hydro dung tích lớn.

Độ chuyển hoá của parafin mạch thẳng trong phản ứng hydro đồng phân hóa trong phương pháp để khử sáp dầu hydrocacbon theo sáng chế được điều chỉnh một cách thích hợp theo mục đích sử dụng hydrocacbon cần được tạo ra.

Phương pháp sản xuất hydrocacbon

Phương pháp sản xuất hydrocacbon theo sáng chế bao gồm bước cho nguyên liệu hydrocacbon bao gồm 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 trong sự có mặt của hydro. Đối với nguyên liệu hydrocacbon được tiếp xúc trong phương pháp sản xuất hydrocacbon theo sáng chế, dầu hydrocacbon nêu trên có thể được sử dụng. Các điều kiện phản ứng được dùng trong phương pháp để khử sáp dầu hydrocacbon nêu trên được ưu tiên làm điều kiện phản ứng ở bước nêu trên.

Phương pháp sản xuất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn

Dưới đây, phương pháp sản xuất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn theo sáng chế sẽ được mô tả. Trong phương pháp sản xuất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn theo sáng chế, nguyên liệu hydrocacbon bao gồm 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 hóa của các parafin mạch thẳng, được xác định theo biểu thức (I) dưới đây, gần như bằng 100% khối lượng.

$$\text{Độ chuyển hóa của parafin mạch thẳng (\%)} = \left[1 - \frac{\left(\begin{array}{l} \text{Tổng khối lượng của các parafin mạch thẳng bằng hoặc lớn} \\ \text{hơn Cn chứa trong nguyên liệu hydrocacbon đã được tiếp xúc} \end{array} \right)}{\left(\begin{array}{l} \text{Tổng khối lượng của các parafin mạch thẳng bằng hoặc lớn} \\ \text{hơn Cn chứa trong nguyên liệu hydrocacbon chưa được tiếp xúc} \end{array} \right)} \right] \times 100 \quad \dots (I)$$

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

Điều kiện mà nhờ đó "độ chuyển hóa của các parafin mạch thẳng, gần như bằng 100% khối lượng" có nghĩa là hàm lượng của các parafin mạch thẳng chứa trong dầu hydrocacbon đã được tiếp xúc bằng 0,1% khối lượng hoặc nhỏ hơn.

Nguyên liệu hydrocacbon được tiếp xúc trong phương pháp sản xuất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn theo sáng chế không chỉ giới hạn ở loại cụ thể nếu nguyên liệu hydrocacbon bao gồm các parafin mạch thẳng có 10 nguyên tử cacbon hoặc lớn hơn, và tốt hơn nếu có thể chứa dầu hydrocacbon có điểm sôi ban đầu cao hơn điểm sôi ban đầu của dầu nền để sản xuất chất bôi trơn cần tạo ra. Về nguyên liệu nêu trên, các phân cắt có điểm sôi ở áp suất khí quyển cao hơn 360°C, như các phân 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 trong chân không; rafinat chất bôi trơn; braistock (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 hỗn hợp FT; các polyolefin có điểm chảy cao; sáp α -olefin mạch thẳng, và sáp tương tự. Đặc biệt tốt hơn nếu sử dụng các cặn chung cắt ở áp suất khí quyển, dầu gazoin trong chân không, các cặn chung cắt chân không, sáp mềm, dầu tổng hợp FT, và sáp hỗn hợp FT. Một trong số các nguyên liệu nêu trên có thể được sử dụng riêng rẽ, hoặc theo cách khác, hai hoặc nhiều loại trong số chúng có thể được sử dụng kết hợp 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 để sản xuất chất bôi trơn, như hydrocacbon thơm, hydrocacbon naphtenic, và 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 phân cắt có điểm sôi ở áp suất khí

quyển cao hơn 360°C có thể được tạo ra với hiệu suất cao. Ngoài ra, theo phương pháp sản xuất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn theo sáng chế, dầu nền chứa một lượng lớn các chất đồng phân có cấu trúc mạch nhánh có thể được tạo ra. Cụ thể, yêu cầu đối với dầu nền chất lượng cao để sản xuất dầu bôi trơn phải chứa 0,1% khối lượng hoặc nhỏ hơn parafin mạch thẳng, và theo phương pháp sản xuất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn của sáng chế, dầu nền để sản xuất chất bôi trơn mà đáp ứng yêu cầu chất lượng này có thể được tạo ra với hiệu suất cao.

Đối với điều kiện phản ứng được áp dụng trong phương pháp sản xuất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn theo sáng chế, điều kiện phản ứng được thiết lập trong phương pháp để khử sáp dầu hydrocacbon nêu trên được ưu tiên.

Trong quá trình hydro đồng phân hóa nguyên liệu hydrocacbon chứa các parafin mạch thẳng, độ chuyển hóa của các parafin mạch thẳng có thể thường tăng bằng cách nâng nhiệt độ phản ứng chẳng hạn, 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 crackinh của dầu hydrocacbon, mà là nguyên liệu, và sản phẩm đồng phân hóa có thể được thúc đẩy, và do đó, các phân cắt nhẹ có thể tăng khi sự chuyển hóa của các parafin mạch thẳng tăng. Sự gia tăng các phân cắt nhẹ có thể làm giảm chỉ số độ nhớt của dầu hydrocacbon, và do đó, để thiết lập thông số của dầu nền để sản xuất chất bôi trơn trong phạm vi định trước, cần phải tách và loại bỏ các phân cắt nhẹ bằng cách chưng luyện hoặc cách tương tự. Cụ thể, trong quá trình sản xuất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn tính năng cao dưới đây bao gồm các dầu nhóm II, III, và III+, hoặc dầu tương tự được phân loại là các dầu hạng chất bôi trơn by 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, đòi hỏi sự chuyển hóa của các parafin mạch thẳng chứa trong dầu hydrocacbon, mà là nguyên liệu, gần như là 100%:

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

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

Các dầu nhóm III+: chỉ số độ nhớt bằng 140 hoặc lớn hơn; bão hòa 90% khối lượng hoặc lớn hơn; và hàm lượng lưu huỳnh bằng 0,03% khối lượng hoặc nhỏ hơn.

Các phương pháp thông thường để sản xuất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn sử dụng chất xúc tác để việc khử sáp bằng xúc tác, nếu điều kiện để gần như đạt được mức chuyển hóa của các parafin mạch thẳng bằng 100% được áp dụng, hiệu suất của các dầu nền để sản xuất chất bôi trơn tính năng cao nêu trên có thể sẽ rất thấp. Theo phương pháp sản xuất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn theo sáng chế, ngay cả khi điều kiện để gần như có được mức độ 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 để sản xuất chất bôi trơn tính năng cao nêu trên có thể được duy trì ở mức cao.

Các thiết bị để tiến hành phương pháp để khử sáp dầu hydrocacbon, phương pháp sản xuất hydrocacbon, và phương pháp sản xuất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn theo 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 loại dòng liên tục, loại mẻ, và loại bán liên tục có thể được sử dụng, và 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 tương tự. Pha phản ứng tốt hơn là pha hỗn hợp khí-lỏng.

Ngoài ra, trong phương pháp để khử sáp dầu hydrocacbon, phương pháp sản xuất hydrocacbon, và phương pháp sản xuất dầu nền để sản xuất chất bôi

trơn theo sáng chế, dầu hydrocacbon, mà là nguyên liệu 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 hydrocacbon và phương pháp sản xuất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn theo 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 hydro chẳng 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 và/hoặc paladi được mang trên nhôm oxit hoặc silic oxit nhôm oxit) trong sự có mặt của hydro. Bằng cách thực hiện việc tinh luyện dùng hydro nêu trên, màu, độ bền oxi 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 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, ngay cả khi việc crackinh các dầu hydrocacbon chứa trong nguyên liệu và các sản phẩm của quá trình đồng phân hóa xảy ra với mức độ, mức độ crackinh 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 crackinh có thể là thành phần của dầu nền.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sản xuất chất xúc tác hydro đồng phân hóa

Ví dụ A-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 điều chế.

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

Dung dịch B: dung dịch được điều chế bằng cách hòa tan 1,33g nhôm sulfat octadecahydrat vào 5 mL 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) trong 32,5 mL 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) trong 31 mL 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 được xử lý riêng 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 làm bằng thép không gỉ có thể tích trong bằng 120 mL, 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 rpm 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 100 mL dung dịch N-amoni clorua trong nước 0,5 trong 1g zeolit ZSM-22, và hỗn hợp này được gia nhiệt dưới điều kiện 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 tương tự của dung dịch N-amoni clorua trong nước 0,5 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 để tạo ra $\text{NH}_4\text{-ZSM-22}$ 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.

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 1,6 mm và chiều dài khoảng 10 mm được tạo ra. Khối ép đùn này được gia nhiệt tại 300°C trong 3 giờ trong môi trường khí N₂, và tiền chất làm nền mang được tạo ra.

Quy trình mang platin, nung

Tetraamin platin đinitrat [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 làm nền mang để tạo ra dung dịch tẩm. Dung dịch này được tẩm vào tiền chất làm nền mang theo phương pháp Incipient Wetness, và việc mang được tiến hành để cho 0,3% khối lượng của platin được mang trên zeolit ZSM-22 so với trọng lượng của nó. Chất đã được tẩm tạo thành (tiền 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-A1 có hàm lượng cacbon bằng 0,56% khối lượng được tạo ra. Hàm lượng cacbon được đo bằng EMIA-920V được sản xuất bởi HORIBA, Ltd. theo phương pháp hấp thụ tia hồng ngoại-đốt trong luồng khí oxy.

Hơn nữa, thể tích của các lỗ hổng tế vi trên khối lượng đơn vị của chất xúc tác hydro đồng phân hóa tạo ra được tính theo phương pháp dưới đây. Để loại bỏ ảnh hưởng hấp phụ bởi chất xúc tác hydro đồng phân hóa, việc tiền xử lý để đánh giá tại 150°C trong 5 giờ được tiến hành. Đối với chất xúc tác hydro đồng phân hóa đã được tiền 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 hổng tế vi (cm³/g) trên khối lượng đơn vị của chất xúc tác hydro đồng phân hóa được xác định.

Hơn nữa, thể tích V_Z của các lỗ hổng 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 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 (% khối lượng) của zeolit chứa trong chất xúc tác.

Bảng 1 thể hiện các kết quả thu được.

Ví dụ A-2

Theo cách thức tương tự như ví dụ A-1 ngoại trừ khối ép đùn được gia nhiệt tại 350°C trong 3 giờ trong môi trường khí N₂ và tiền chất làm nền mang được tạo ra, chất xúc tác hydro đồng phân hóa E-A2 có hàm lượng cacbon bằng 0,47% khối lượng được tạo ra.

Ví dụ A-3

Theo cách thức tương tự như ví dụ A-1 ngoại trừ khối ép đùn được gia nhiệt tại 250°C trong 3 giờ trong môi trường khí N₂ để tạo ra tiền chất làm nền mang, chất xúc tác hydro đồng phân hóa E-A3 có hàm lượng cacbon bằng 0,70% khối lượng được tạo ra.

Ví dụ A-4

Theo cách thức tương tự như ví dụ A-1 ngoại trừ tiền chất xúc tác được gia nhiệt tại 380°C trong 3 giờ trong dòng không khí để tạo ra trong dòng không khí để tạo ra chất xúc tác, chất xúc tác hydro đồng phân hóa E-A4 có hàm lượng cacbon bằng 0,62% khối lượng được tạo ra.

Ví dụ A-5

Theo cách thức tương tự như ví dụ A-1 ngoại trừ tiền chất xúc tác được gia nhiệt tại 350°C trong 3 giờ trong dòng không khí để tạo ra trong dòng không khí để tạo ra chất xúc tác, chất xúc tác hydro đồng phân hóa E-A5 có hàm lượng cacbon bằng 0,81% khối lượng được tạo ra.

Ví dụ A-6

Theo cách thức tương tự như ví dụ A-1 ngoại trừ khối ép đùn được gia nhiệt tại 250°C trong 3 giờ trong môi trường khí N₂ để tạo ra tiền chất làm nền mang và tiền chất xúc tác được gia nhiệt tại 350°C trong 3 giờ trong dòng không

khí để tạo ra chất xúc tác, chất xúc tác hydro đồng phân hóa E-A6 có hàm lượng cacbon bằng 2,17% khối lượng được tạo ra.

Ví dụ A-7

Theo cách thức tương tự như ví dụ A-1, tiền chất làm nền mang được tạo ra. Tiếp theo, tetraamin paladi nitrate $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ được hòa tan trong nước khử ion tương đương với sự hấp thụ nước đo được từ trước của tiền chất làm nền mang để tạo ra dung dịch tẩm. Dung dịch này được tẩm vào tiền chất làm nền mang theo phương pháp Incipient Wetness, và việc mang được tiến hành để mang 0,3% khối lượng paladi trên zeolit ZSM-22 so với trọng lượng của nó. Chất đã được tẩm tạo thành (tiền 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-A7 có hàm lượng cacbon bằng 0,51% khối lượng được tạo ra.

Ví dụ A-8

Sản xuất zeolit ZSM-48

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

Bốn loại thuốc thử dưới đây được điều chế.

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: 0,9 mL dung dịch axit sulfuric 98%

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

Các thuốc thử E đến I sau đó được bổ sung 180 mg nước khử ion và hỗn hợp này được khuấy tại nhiệt độ thường trong 2 giờ 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 làm bằng thép không gỉ có thể tích trong bằng 100 mL, 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 rpm 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-48 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

NH₄-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 ở ví dụ A-1 ngoại trừ ZSM-48 chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ và được tạo ra theo cách thức nêu trên được dùng thay vì ZSM-22 chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ.

Chất xúc tác hydro đồng phân hóa E-A8 có hàm lượng cacbon bằng 0,43% khối lượng được sản xuất bằng cách tạo ra khối ép đùn, gia nhiệt khối ép đùn, tạo ra tiền chất xúc tác, và nung tiền chất xúc tác theo cách tương tự như cách ở ví dụ A-1 ngoại trừ NH₄-ZSM-48 tạo ra theo cách nêu trên được sử dụng thay vì NH₄-ZSM-22.

Ví dụ A-9

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 điều chế 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-imidazolium bằng 0,2 lần hàm lượng của SiO₂.

Chất gel được tạo ra theo bước nêu trên được nạp vào trong thiết bị phản ứng nồi hấp làm bằng thép không gỉ có thể tích trong bằng 100 mL, 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 rpm 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 ở ví dụ A-1 ngoại trừ SSZ-32 chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ và được tạo ra theo cách thức nêu trên được dùng thay vì ZSM-22 chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ.

Chất xúc tác hydro đồng phân hóa E-A9 có hàm lượng cacbon nằm trong khoảng từ 0,50% khối lượng được sản xuất bằng cách tạo ra khối ép đùn, gia nhiệt khối ép đùn, tạo ra tiền chất xúc tác, và nung tiền chất xúc tác theo cách tương tự như cách ở ví dụ A-1 ngoại trừ NH_4 -SSZ-32 tạo ra theo cách nêu trên được sử dụng thay vì NH_4 -ZSM-22.

Ví dụ so sánh A-1

Theo cách thức tương tự như ví dụ A-1 ngoại trừ khối ép đùn được gia nhiệt tại 400°C trong 3 giờ trong dòng không khí để tạo ra tiền chất làm nền mang, chất xúc tác hydro đồng phân hóa CE-A1 có hàm lượng cacbon bằng 0,28% khối lượng được tạo ra.

Ví dụ so sánh A-2

Theo cách thức tương tự như ví dụ A-1 ngoại trừ khối ép đùn được gia nhiệt tại 400°C trong 3 giờ trong môi trường khí N_2 để tạo ra tiền chất làm nền mang, chất xúc tác hydro đồng phân hóa CE-A2 có hàm lượng cacbon bằng 0,37% khối lượng được tạo ra.

Ví dụ so sánh A-3

Theo cách thức tương tự như ví dụ A-1 ngoại trừ khối ép đùn được gia nhiệt tại 450°C trong 3 giờ trong môi trường khí N_2 để tạo ra tiền chất làm nền mang, chất xúc tác hydro đồng phân hóa CE-A3 có hàm lượng cacbon bằng

0,33% khối lượng được tạo ra.

Ví dụ so sánh A-4

Theo cách thức tương tự như ví dụ A-1 ngoại trừ tiền chất xúc tác được nung tại 300°C trong 3 giờ trong dòng không khí, chất xúc tác hydro đồng phân hóa CE-A4 có hàm lượng cacbon bằng 2,68% khối lượng được tạo ra.

Ví dụ so sánh A-5

Theo cách thức tương tự như ví dụ A-1 ngoại trừ tiền chất xúc tác được nung tại 450°C trong 3 giờ trong dòng không khí, chất xúc tác hydro đồng phân hóa CE-A5 có hàm lượng cacbon bằng 0,30% khối lượng được tạo ra.

Đánh giá độ chọn lọc sự đồng phân hóa của chất xúc tác

Đối với mỗi chất xúc tác tạo ra trong các ví dụ nêu trên và các ví dụ so sánh, độ chọn lọc sự đồng phân hóa của chất xúc tác trong phản ứng hydro đồng phân hóa các hydrocacbon được đánh giá theo thử nghiệm dưới đây. Lưu ý rằng trong thử nghiệm này, hexadecan (nC_{16}) mạch thẳng được dùng làm hydrocacbon và độ chọn lọc sự đồng phân hóa được đánh giá bằng cách phân tích sản phẩm phản ứng của phản ứng hydro đồng phân hóa được tiến hành dưới các điều kiện sau bằng thiết bị phản ứng dưới đây.

Thiết bị phản ứng

Về thiết bị phản ứng, thiết bị vi phản ứng tầng dịch chuyển được tạo ra, bao gồm ống thép không gỉ dài 30 cm có đường kính trong 2,1 cm. Dòng gồm các khí, như khí oxy và khí hydro để hoạt hóa chất xúc tác và khí nitơ để làm sạch, và hexadecan mạch thẳng làm nguyên liệu phản ứng có thể được chuyển đổi bằng van để cấp vào thiết bị vi phản ứng. 5 mg chất xúc tác được nạp vào phần thấp nhất của ống thép không gỉ và phản ứng được tiến hành trong pha khí. Các sản phẩm dạng khí của phản ứng được lấy mẫu bằng van lấy mẫu được điều khiển bằng áp lực được bố trí ở sau thiết bị phản ứng vi mô; mẫu được cấp cho thiết bị phân tích sắc ký khí (GC) có cột nhiều mao dẫn và sử dụng pha dimethylpolysiloxan tĩnh để được phân tích tại đó.

Điều kiện phản ứng

Phản ứng đồng phân hóa hexadecan mạch thẳng được tiến hành dưới các điều kiện sau trong sự có mặt của hydro:

Nguyên liệu (n-hexadecan): sản phẩm của NACALAI TESQUE, INC. (độ tinh khiết: 99% hoặc cao hơn)

Áp suất phản ứng: 0,20 MPa

Tỷ lệ hydro/hexadecan mạch thẳng: 60 mol/mol

Nhiệt độ phản ứng: 280°C

Lưu ý rằng trong thử nghiệm này, để đánh giá phẩm chất tương đối của các chất xúc tác dùng cho độ chọn lọc sự đồng phân hóa, vận tốc không gian được kiểm soát để thiết lập sự chuyển hoá giống nhau (95%) của hexadecan mạch thẳng được xác định trên cơ sở biểu thức (1) dưới đây:

Độ chuyển hoá của hexadecan mạch thẳng (nC16) (% khối lượng) = [100 - hàm lượng của hexadecan mạch thẳng trong sản phẩm phản ứng (% khối lượng)] .. (1).

Đánh giá độ chọn lọc sự đồng phân hóa

Hàm lượng của isoparafin C16 trong sản phẩm phản ứng (% khối lượng) được xác định và hàm lượng xác định được được lấy làm tỷ lệ chọn lọc sự đồng phân hóa (%) của chất xúc tác hydro đồng phân hóa. Bảng 1 thể hiện các kết quả thu được.

Bảng 1

	Chất xúc tác đồng phân hoá	Zeolit	Các điều kiện gia nhiệt khối ép đùn		Các điều kiện nung tiền chất xúc tác		Hàm lượng cacbon của chất xúc tác (% khối lượng)	Thể tích của các lỗ hổng tế vi trên khối lượng đơn vị của chất xúc tác (cm ³ /g)	Thể tích của các lỗ hổng tế vi trên khối lượng đơn vị của zeolit chứa trong chất xúc tác (cm ³ /g)	Kim loại hoạt động	Độ chuyển hoá của nC16 (%)	Độ chọn lọc sự đồng phân hóa (%)
			Môi trường	Nhiệt độ (°C)	Môi trường	Nhiệt độ (°C)						
Ví dụ A-1	E-A1	ZSM-22	N ₂	300	Không khí	400	0,56	0,055	0,079	Pt	95	93
Ví dụ A-2	E-A2	ZSM-22	N ₂	350	Không khí	400	0,47	0,070	0,100	Pt	95	90
Ví dụ A-3	E-A3	ZSM-22	N ₂	250	Không khí	400	0,70	0,045	0,064	Pt	95	85
Ví dụ A-4	E-A4	ZSM-22	N ₂	350	Không khí	380	0,62	0,050	0,071	Pt	95	91
Ví dụ A-5	E-A5	ZSM-22	N ₂	300	Không khí	350	0,81	0,039	0,056	Pt	95	88
Ví dụ A-6	E-A6	ZSM-22	N ₂	250	Không khí	350	2,17	0,030	0,043	Pt	95	87
Ví dụ A-7	E-A7	ZSM-22	N ₂	300	Không khí	400	0,51	0,061	0,087	Pd	95	90
Ví dụ A-8	E-A8	ZSM-48	N ₂	300	Không khí	400	0,43	0,078	0,111	Pt	95	89
Ví dụ A-9	E-A9	SSZ-32	N ₂	300	Không khí	400	0,50	0,062	0,089	Pt	95	87
Ví dụ so sánh A-1	CE-A1	ZSM-22	Không khí	400	Không khí	400	0,28	0,088	0,126	Pt	95	82
Ví dụ so sánh A-2	CE-A2	ZSM-22	N ₂	400	Không khí	400	0,37	0,085	0,121	Pt	95	83
Ví dụ so sánh A-3	CE-A3	ZSM-22	N ₂	450	Không khí	400	0,33	0,093	0,133	Pt	95	76
Ví dụ so sánh A-4	CE-A4	ZSM-22	N ₂	300	Không khí	300	2,68	0,021	0,030	Pt	95	82
Ví dụ so sánh A-5	CE-A5	ZSM-22	N ₂	300	Không khí	450	0,30	0,098	0,140	Pt	95	75

Các ví dụ A-10 đến A-18, các ví dụ so sánh A-6 đến A-10

Bằng cách sử dụng các chất xúc tác tạo ra ở các ví dụ từ A-1 đến A-9 và các ví dụ so sánh từ A-1 đến A-5. Việc khử sáp và tách/thu gom các phần cắt dầu nền để sản xuất chất bôi trơn được tiến hành.

Khử sáp

100 mL chất xúc tác ép đùn được nạp vào trong ống phản ứng làm bằng thép không gỉ có đường kính trong 15 mm và chiều dài 380 mm, 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 (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 nằm trong khoảng từ 315 đến 340°C, áp suất hydro riêng phần bằng 3 MPa, LHSV 1,0 giờ⁻¹, và tỷ lệ hydro/dầu bằng 500 NL/L, và sau đó việc xử lý khử sáp bằng phản ứng hydro đồng phân hóa được bắt đầu. Phản ứng được tiến hành trong 72 giờ và các sản phẩm phản ứng được lấy mẫu và được phân tích. 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.

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 tại các nhiệt độ phản ứng tương ứng trong 72 giờ và khi phản ứng ổn định, mỗi sản phẩm phản ứng được lấy mẫu và được phân tích.

Sự phân tách và thu gom các phần cắt dầu nền để sản xuất chất bôi trơn

Trên cơ sở các kết quả phân tích từng sản phẩm phản ứng, mỗi sản phẩm phản ứng tạo thành tại nhiệt độ phản ứng mà tại đó độ chuyển hoá của các parafin mạch thẳng bằng 100%, mà được xác định bởi biểu thức (I) nêu trên, sự cắt phân đoạn được thực hiện theo các bước dưới đây và các phần cắt dầu nền để sản xuất chất 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 độ

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 cất nặng được cất phân đoạn thành phần cất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn có điểm sôi nằm trong khoảng từ 330 đến 410°C và độ nhớt động bằng $2,7 \pm 0,1$ mm²/giây tại 100°C (phần cất này dưới đây sẽ được gọi là "phần cất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn 1"), và phần cất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn có điểm sôi nằm trong khoảng từ 410 đến 450°C và độ nhớt động bằng $4,0 \pm 0,1$ mm²/giây tại 100°C (phần cất này dưới đây sẽ được gọi là "phần cất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn 2"). Nhiệt độ phản ứng thấp nhất, mà tại đó điểm chảy của phần cất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn 2 là -22,5°C hoặc nhỏ hơn và chỉ số độ nhớt là 140 hoặc lớn hơn, được lấy làm nhiệt độ phản ứng Tc (°C). Bảng 2 minh hoạ các hiệu suất của các phần cất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn 1 và 2 tại nhiệt độ phản ứng Tc và các tính chất của phần cất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn 2.

Bảng 2

	Chất xúc tác đồng phân hoá	Nhiệt độ phản ứng Tc (°C)	Hiệu suất của phần cất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn tại nhiệt độ phản ứng Tc (%)		Tính chất của phần cất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn 2 tại nhiệt độ phản ứng Tc	
			Phần cất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn 1	Phần cất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn 2	Điểm chảy (°C)	Chỉ số độ nhớt
Ví dụ A-10	E-A1	325	30	62	-27,5	148
Ví dụ A-11	E-A2	325	31	58	-27,5	147
Ví dụ A-12	E-A3	330	32	52	-25,0	143
Ví dụ A-13	E-A4	325	32	54	-27,5	147
Ví dụ A-14	E-A5	330	30	52	-25,0	146
Ví dụ A-15	E-A6	340	31	50	-27,5	146
Ví dụ A-16	E-A7	330	30	61	-27,5	148
Ví dụ A-17	E-A8	320	34	57	-25,0	145
Ví dụ A-18	E-A9	325	30	57	-27,5	148
Ví dụ so sánh A-6	CE-A1	320	31	48	-27,5	146
Ví dụ so sánh A-7	CE-A2	320	30	46	-27,5	146
Ví dụ so sánh A-8	CE-A3	320	42	39	-27,5	140

Ví dụ so sánh A-9	CE-A4	340	40	43	-30,0	141
Ví dụ so sánh A-10	CE-A5	320	44	38	-27,5	139

Nhận thấy rằng ở các ví dụ từ A-10 đến A-18, mà ở đó các chất xúc tác đồng phân hoá E-A1 đến E-A9 được sử dụng, phần cất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn 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. Mặt khác, hiệu suất của phần cất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn 2 là nhỏ hơn hiệu suất của các ví dụ trong ví dụ so sánh A-6, mà ở đó chất xúc tác đồng phân hoá CE-A1 được sử dụng và các điều kiện gia nhiệt khối ép đùn là 400°C và trong môi trường không khí được sử dụng, và trong các ví dụ so sánh A-7 và A-8, mà ở đó các chất xúc tác đồng phân hoá CE-A2 và CE-A3 tương ứng được tiếp xúc, và các điều kiện gia nhiệt khối ép đùn là trong môi trường khí N₂ được sử dụng nhưng nhiệt độ gia nhiệt là 400°C hoặc cao hơn. Ngoài ra, nhận thấy rằng các hiệu suất của phần cất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn 2 là nhỏ hơn hiệu suất của các ví dụ trong ví dụ so sánh A-9, mà ở đó chất xúc tác đồng phân hoá CE-A4 được tiếp xúc và các điều kiện nung tiền chất xúc tác là 300°C được sử dụng, và trong ví dụ so sánh A-10, mà ở đó các chất xúc tác đồng phân hoá CE-A5 được tiếp xúc và điều kiện nung tiền chất xúc tác là 450°C được sử dụng.

Sản xuất zeolit ZSM-22

Ví dụ điều chế 1

Lúc bắt đầu hoạt động, bốn loại dung dịch nước dưới đây được điều chế.

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

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

Dung dịch C: dung dịch được điều chế bằng cách pha loãng 5,39g 1,8-diamino octan (chất tạo cấu trúc hữu cơ; dưới đây được gọi đơn giản là "1,8-

DAO") trong 32,5 mL 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) trong 31 mL 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 zeolit ZSM-22 (tức là, zeolit được tổng hợp theo phương pháp nhiệt bằng cách sử dụng 1,6-diaminohexan làm chất tạo cấu trúc hữu cơ), 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; và chất gel được tạo ra.

Chất gel được tạo ra theo bước nêu trên được nạp vào trong thiết bị phản ứng nồi hấp làm bằng thép không gỉ có thể tích trong bằng 120 mL, 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 rpm 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 zeolit ZSM-22 bao gồm các chất tạo cấu trúc hữu cơ

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

Zeolit ZSM-22 tạo ra theo cách nêu trên được cho vào trong bình, sau đó bổ sung 100 mL dung dịch N-amoni clorua trong nước 0,5 cho 1g zeolit ZSM-22, và hỗn hợp này được gia nhiệt dưới điều kiện 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 N-amoni clorua trong nước 0,5 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 zeolit NH₄-ZSM-22 đã được trao đổi ion được tạo ra (zeolit ZSM-22 này dưới đây sẽ được gọi là "zeolit NH₄-ZSM-22 (1,8-DAO)"). Zeolit ZSM-22 được trao đổi ion ở trạng thái trong đó 1,8-DAO, mà là chất tạo cấu trúc hữu cơ, được chứa.

Ví dụ điều chế so sánh 1

Theo cách thức tương tự như ví dụ điều chế 1 ngoại trừ dung dịch nước chứa 4,18g 1,6-hexandiamin (tức là, chất tạo cấu trúc hữu cơ; dưới đây được gọi đơn giản là "1,6-DAH") được pha loãng trong 32,5 mL nước khử ion được sử dụng làm dung dịch C, zeolit NH₄-ZSM-22 đã được trao đổi ion được tạo ra (dưới đây được gọi là "zeolit NH₄-ZSM-22 (1,6-DAH)").

Mẫu nhiễu xạ tia X bột, đo diện tích bề mặt ngoài và thể tích của các lỗ hổng tế vi

Zeolit NH₄-ZSM-22 (1,8-DAO) và zeolit NH₄-ZSM-22 (1,6-DAH) tạo ra theo các bước nêu trên được sấy tại 60°C và được nung dưới các điều kiện tương ứng giống như các điều kiện nung khối ép đùn thể hiện ở Bảng 5, và các bột đã được nung được tạo ra. Đối với bột đã được nung tạo ra, các mẫu nhiễu xạ tia X của bột, các diện tích bề mặt ngoài, và các thể tích của các lỗ hổng tế vi được đo theo cách dưới đây.

Mẫu nhiễu xạ tia X bột

Việc đo nhiễu xạ tia X của các bột zeolit đã được nung được tiến hành bằng "X-ray Diffractometer RINT 2500" (sản phẩm của Rigaku Corporation) dưới các điều kiện sau:

Nguồn tia X: Cu-K α line;

Điện áp: 50 kV; và

Dòng điện: 200 mA

Fig.2 và Fig.3 minh hoạ các mẫu nhiễu xạ tia X bột quan sát được. Fig.2 minh hoạ mẫu nhiễu xạ tia X bột của bột zeolit $\text{NH}_4\text{-ZSM-22}$ đã được nung (1,8-DAO) và Fig.3 minh hoạ mẫu nhiễu xạ tia X bột của bột zeolit $\text{NH}_4\text{-ZSM-22}$ đã được nung (1,6-DAH).

Trong mẫu nhiễu xạ tia X của bột của bột zeolit $\text{NH}_4\text{-ZSM-22}$ đã được nung (1,8-DAO), tỷ lệ cường độ I_1/I_2 giữa cường độ pic I_1 xuất hiện tại $2\theta = 8,1 \pm 0,5^\circ$ và cường độ pic I_2 xuất hiện tại $2\theta = 20,3 \pm 0,5^\circ$ bằng 0,62. Mặt khác, trong mẫu nhiễu xạ tia X của bột của bột zeolit $\text{NH}_4\text{-ZSM-22}$ đã được nung (1,6-DAH), tỷ lệ cường độ I_1/I_2 là 1,15.

Bảng 3

	Cường độ, cps		I_1/I_2
	I_1 $2\theta = 8,12^\circ$	I_2 $2\theta = 20,34^\circ$	
Bột zeolit $\text{NH}_4\text{-ZSM-22}$ đã được nung (1,8-DAO)	10970,8	17698,3	0,62
Bột zeolit $\text{NH}_4\text{-ZSM-22}$ đã được nung (1,6-DAH)	21693,3	18880,8	1,15

Trong mẫu nhiễu xạ tia X của bột của zeolit, pic xuất hiện tại $2\theta = 8,1^\circ$ thể hiện tinh thể của mặt phẳng (110) và pic xuất hiện tại $2\theta = 20,3^\circ$ thể hiện tinh thể của mặt phẳng (021). Trong zeolit ZSM-22, mặt phẳng (110) được cho là chỉ số chỉ khả năng kết tinh theo trục lớn (L), và mặt phẳng (021) được cho là chỉ số chỉ khả năng kết tinh theo trục nhỏ (D). Tỷ lệ cường độ I_1/I_2 đối với zeolit $\text{NH}_4\text{-ZSM-22}$ (1,8-DAO) là 0,62; giá trị nhỏ hơn 1,15 đối với zeolit $\text{NH}_4\text{-ZSM-22}$ (1,6-DAH) cho thấy rằng zeolit $\text{NH}_4\text{-ZSM-22}$ (1,8-DAO) được tạo vi tinh thể.

Diện tích bề mặt ngoài và thể tích của các lỗ hổng tế vi

Đầu tiên, để loại bỏ ẩm hấp phụ bởi bột zeolit đã được nung, việc tiền xử lý để đánh giá tại 150°C trong 5 giờ được tiến hành. Đối với bột đã được nung tiền 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

nhệt hấp phụ nitơ đo được được phân tích theo phương pháp đồ thị t, và thể tích của các lỗ hổng tế vi (cm^3/g) trên khối lượng đơn vị của bột đã được nung được xác định. Bảng 4 minh họa các kết quả thu được.

Bảng 4

	Diện tích bề mặt ngoài (m^2/g)	Thể tích của các lỗ hổng tế vi (cm^3/g)
Bột zeolit $\text{NH}_4\text{-ZSM-22}$ đã được nung (1,8-DAO)	90	0,04
Bột zeolit $\text{NH}_4\text{-ZSM-22}$ đã được nung (1,6-DAH)	23	0,079

Sản xuất chất xúc tác hydro đồng phân hóa

Ví dụ B-1

Trộn chất kết dính, ép đùn, nung

$\text{NH}_4\text{-ZSM-22}$ (1,8-DAO) 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 hỗn hợp này 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 10 mm được tạo ra. Khối ép đùn này được gia nhiệt tại 300°C trong 3 giờ trong môi trường khí N_2 , và tiền chất làm nền mang được tạo ra.

Phương pháp mang platin, nung

Tetraamin platin đinitrat $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ được hòa tan trong nước khử ion tương đương với sự hấp thụ nước đo được từ trước của tiền chất làm nền mang, và dung dịch tẩm được tạo ra. Dung dịch này được tẩm vào tiền chất làm nền mang theo phương pháp Incipient Wetness, và việc mang được tiến hành để cho 0,3% khối lượng platin được mang trên zeolit ZSM-22 so với trọng lượng của nó. Chất đã được tẩm tạo thành (tiền 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-B1 có hàm lượng cacbon bằng 1,50% khối lượng được tạo ra. Hàm lượng cacbon được đo bằng EMIA-920V được sản xuất bởi HORIBA, Ltd.

theo phương pháp hấp thụ tia hồng ngoại-đốt trong luồng khí oxy.

Ví dụ B-2

Theo cách thức tương tự như ví dụ B-1 ngoại trừ khối ép đùn được gia nhiệt tại 350°C trong 3 giờ trong môi trường không khí và tiền chất làm nền mang được tạo ra, chất xúc tác hydro đồng phân hóa E-B2 có hàm lượng cacbon bằng 2,21% khối lượng được tạo ra.

Ví dụ B-3

Theo cách thức tương tự như ví dụ B-1 ngoại trừ khối ép đùn được gia nhiệt tại 250°C trong 3 giờ trong môi trường khí N₂ và tiền chất làm nền mang được tạo ra, chất xúc tác hydro đồng phân hóa E-B3 có hàm lượng cacbon bằng 1,47% khối lượng được tạo ra.

Ví dụ B-4

Theo cách thức tương tự như ví dụ B-1 ngoại trừ tiền chất xúc tác được gia nhiệt tại 380°C trong 3 giờ trong môi trường không khí và chất xúc tác được tạo ra, chất xúc tác hydro đồng phân hóa E-B4 có hàm lượng cacbon bằng 0,89% khối lượng được tạo ra.

Ví dụ B-5

Theo cách thức tương tự như ví dụ B-1, tiền chất làm nền mang được tạo ra. Tiếp theo, tetraamin paladi nitrat [Pd(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 làm nền mang để tạo ra dung dịch tẩm. Dung dịch này được tẩm vào tiền chất làm nền mang theo phương pháp Incipient Wetness, và việc mang được tiến hành để mang 0,3% khối lượng paladi trên zeolit ZSM-22 so với trọng lượng của nó. Chất đã được tẩm tạo thành (tiền 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-B5 có hàm lượng cacbon bằng 1,42% khối lượng được tạo ra.

Ví dụ tham khảo B-1

Theo cách thức tương tự như ví dụ B-1 ngoại trừ zeolit NH₄-ZSM-22 (1,6-

DAH) được sử dụng thay vì zeolit NH₄-ZSM-22 (1,8-DAO), chất xúc tác hydro đồng phân hóa CE-B1 có hàm lượng cacbon bằng 0,56% khối lượng được tạo ra. Ví dụ tham khảo B-2

Theo cách thức tương tự như ví dụ B-1 ngoại trừ khối ép đùn được gia nhiệt tại 550°C trong 3 giờ và tiền chất làm nền mang được tạo ra, chất xúc tác hydro đồng phân hóa CE-B2 có hàm lượng cacbon bằng 0,35% khối lượng được tạo ra.

Ví dụ so sánh B-3

Tổng hợp zeolit ZSM-22

Zeolit ZSM-22 bao gồm aluminosilicat tinh thể có tỷ lệ Si/Al bằng 36 được sản xuất bằng cách tổng hợp thủy nhiệt theo cách dưới đây. Về các thuốc thử, silic oxit dạng keo (Ludox AS-30 được sản xuất bởi Sigma-Aldrich Co. LLC.), nhôm sulfat octadecahydrat (được sản xuất bởi Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), kali hydroxit (được sản xuất bởi Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), 1,8-diamino octan (chất định hướng cấu trúc (SDA) được sản xuất bởi Sigma-Aldrich Co. LLC.) được trộn với tỷ lệ mol dưới đây, và chất gel được tạo ra:

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2 : \text{SDA} : \text{KOH} : \text{Al} : \text{H}_2\text{O} \\ = 1,0 : 0,3 : 0,3 : 0,022 : 40. \end{aligned}$$

Chất gel được tạo ra theo bước nêu trên được nạp vào trong thiết bị phản ứng nồi hấp làm bằng thép không gỉ có thể tích trong bằng 120 mL, thiết bị phản ứng nồi hấp này được quay trên thiết bị quay trong 72 giờ trong lò được duy trì tại nhiệt độ 160°C với tốc độ quay 20 rpm để tiến hành phản ứng tổng hợp thủy nhiệt. Sau khi kết thúc phản ứng tổng hợp thủy nhiệt, thiết bị phản ứng được làm nguội, các hàm lượng rắn tạo ra được lấy ra khỏi từng thiết bị phản ứng 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 80°C, sau đó chất đã được sấy này được nung tại 650°C trong 10 giờ, và zeolit ZSM-22 thu được có tỷ lệ Si/Al bằng 36 được tạo ra.

Sản xuất ZSM-22 đã được trao đổi ion

Zeolit ZSM-22 tạo ra theo cách nêu trên được cho vào trong bình, sau đó được trộn với tỷ lệ mol của zeolit ZSM-22 : NH_4NO_3 : H_2O = 1 : 2 : 50, sự trao đổi ion được tiến hành tại 80°C trong 24 giờ, và bước này được lặp lại ba lần. Sau đó 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 80°C , và do đó zeolit NH_4 -ZSM-22 đã được trao đổi ion được tạo ra.

Trộn chất kết dính, ép đùn, nung

Zeolit NH_4 -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 hỗn hợp này 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 1,5 mm và chiều dài khoảng 5 mm được tạo ra. Khối ép đùn này được sấy trong 3 giờ trong thiết bị sấy được duy trì tại 120°C trong dòng không khí, sau đó được nung tại 550°C trong 3 giờ trong dòng không khí, và do đó các hạt nền mang đã được ép đùn và nung được tạo ra.

Phương pháp mang platin, nung

Tetraammin dichloroplatin (II) ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$) được hòa tan trong nước khử ion tương đương với sự hấp thụ nước đo được từ trước của các hạt nền mang đã được ép đùn và nung, và dung dịch tẩm được tạo ra. Dung dịch này được tẩm vào các hạt nền mang đã được ép đùn và nung theo phương pháp Incipient Wetness, và việc mang được tiến hành để cho 0,5% khối lượng platin được mang trên zeolit ZSM-22 so với trọng lượng của nó. Chất đã được tẩm tạo thành được sấy qua đêm trong máy sấy được duy trì tại nhiệt độ 60°C , sau đó chất đã được sấy này được nung tại 550°C trong 3 giờ trong dòng không khí, và chất xúc tác hydro đồng phân hóa CE-B3 có hàm lượng cacbon bằng 0,30% khối lượng được tạo ra.

Thể tích của các lỗ hổng tế vi trên khối lượng đơn vị của chất xúc tác hydro đồng phân hóa

Thể tích của các lỗ hổng tế vi trên khối lượng đơn vị của chất xúc tác hydro đồng phân hóa tạo ra theo bước nêu trên được xác định theo phương pháp dưới đây. Để loại bỏ ảnh hưởng bởi chất xúc tác hydro đồng phân hóa, việc tiền xử lý để đánh giá tại 150°C trong 5 giờ được tiến hành. Đối với chất xúc tác hydro đồng phân hóa được xử lý trước, 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 hổng tế vi (cm^3/g) trên khối lượng đơn vị của chất xúc tác hydro đồng phân hóa được xác định.

Thể tích của các lỗ hổng tế vi trên khối lượng đơn vị của zeolit chứa trong chất xúc tác

Zeolit dùng để tạo ra chất xúc tác được gia nhiệt và được nung dưới điều kiện giống như điều kiện để nung khối ép đùn trong quá trình sản xuất chất xúc tác. Đối với bột đã được nung tạo ra theo cách này, 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 hổng tế vi trên khối lượng đơn vị của chất xúc tác (cm^3/g) được xác định, và thể tích xác định được được lấy làm thể tích của các lỗ hổng tế vi trên khối lượng đơn vị của zeolit chứa trong chất xúc tác.

Đánh giá độ chọn lọc sự đồng phân hóa của chất xúc tác

Đối với mỗi chất xúc tác tạo ra trong các ví dụ và các ví dụ so sánh nêu trên, độ chọn lọc sự đồng phân hóa của chất xúc tác trong phản ứng hydro đồng phân hóa các hydrocacbon được đánh giá theo thử nghiệm dưới đây. Lưu ý rằng trong thử nghiệm này, hexadecan mạch thẳng (nC_{16}) được sử dụng làm hydrocacbon và độ chọn lọc sự đồng phân hóa được đánh giá bằng cách phân tích sản phẩm phản ứng của phản ứng hydro đồng phân hóa được tiến hành dưới

các điều kiện sau bằng thiết bị phản ứng nêu dưới đây.

Thiết bị phản ứng

Về thiết bị phản ứng, thiết bị vi phản ứng tầng dịch chuyển được tạo ra, bao gồm ống thép không gỉ dài 30 cm có đường kính trong 2,1 cm. Dòng gồm các khí, như khí oxy và khí hydro để hoạt hóa chất xúc tác và khí nitơ để làm sạch, và hexadecan mạch thẳng làm nguyên liệu phản ứng có thể được chuyển đổi bằng van để cấp vào thiết bị vi phản ứng này. 5 mg chất xúc tác được nạp vào phần thấp nhất của ống thép không gỉ và phản ứng được tiến hành trong pha khí. Các sản phẩm dạng khí của phản ứng được lấy mẫu bằng van lấy mẫu được điều khiển bằng áp lực được bố trí ở sau thiết bị phản ứng vi mô; mẫu được cấp cho thiết bị phân tích sắc ký khí (GC) có cột nhiều mao dẫn và sử dụng pha dimethylpolysiloxan tĩnh để được phân tích tại đó.

Điều kiện phản ứng

Phản ứng đồng phân hóa hexadecan mạch thẳng được tiến hành dưới các điều kiện sau trong sự có mặt của hydro:

Nguyên liệu (n-hexadecan): sản phẩm của NACALAI TESQUE, INC. (độ tinh khiết: 99% hoặc cao hơn)

Áp suất phản ứng: 0,20 MPa

Tỷ lệ hydro/hexadecan mạch thẳng: 60 mol/mol

Nhiệt độ phản ứng: 320°C.

Lưu ý rằng trên để xác nhận liệu chất xúc tác có khả năng ức chế phản ứng crackinh ở mức độ cao hay không, phản ứng được tiến hành tại nhiệt độ cao, mà tại đó phản ứng crackinh có thể dễ dàng tiến triển.

Lưu ý rằng trong thử nghiệm này, để đánh giá phẩm chất tương đối của các chất xúc tác dùng cho độ chọn lọc sự đồng phân hóa, vận tốc không gian được kiểm soát để thiết lập độ chuyển hoá giống nhau (95%) của hexadecan mạch thẳng được xác định trên cơ sở biểu thức (1) dưới đây:

Độ chuyển hoá của hexadecan mạch thẳng (nC16) (% khối lượng) = [100 - hàm lượng của hexadecan mạch thẳng trong sản phẩm phản ứng (% khối lượng)] ..

(1).

Đánh giá độ chọn lọc sự đồng phân hóa

Hàm lượng của isoparafin C16 trong sản phẩm phản ứng (% khối lượng) được xác định và hàm lượng xác định được được lấy làm tỷ lệ chọn lọc sự đồng phân hóa (%) của chất xúc tác hydro đồng phân hóa. Bảng 5 thể hiện các kết quả thu được.

Bảng 5

	Chất xúc tác đồng phân hoá	Chất tạo cấu trúc	Diện tích bề mặt ngoài của zeolit (m ² /g)	Các điều kiện nung khối ép đùn		Điều kiện nung tiền chất xúc tác	Hàm lượng cacbon của chất xúc tác (% khối lượng)	Thể tích của các vi lỗ hổng tế lượng đơn vị của zeolit chứa trong chất xúc tác (cm ³ /g)	Thể tích của các vi lỗ hổng tế lượng đơn vị của chất xúc tác (cm ³ /g)	Kim loại hoạt động	Độ chuyển hoá của nC16 (%)	Độ chọn lọc sự đồng phân hóa (%)
				Môi trường	Nhiệt độ (°C)	Nhiệt độ (°C)						
Ví dụ B-1	E-B1	1,8-DAO	90	N ₂	300	400	1,50	0,028	0,04	Pt	95	75
Ví dụ B-2	E-B2	1,8-DAO	89	Không khí	350	400	2,21	0,014	0,02	Pt	95	78
Ví dụ B-3	E-B3	1,8-DAO	90	N ₂	250	400	1,47	0,028	0,04	Pt	95	74
Ví dụ B-4	E-B4	1,8-DAO	90	N ₂	300	380	0,89	0,035	0,05	Pt	95	72
Ví dụ B-5	E-B5	1,8-DAO	90	N ₂	300	400	1,42	0,028	0,04	Pd	95	75
Ví dụ tham khảo B-1	CE-B1	1,6-DAH	23	N ₂	300	400	0,56	0,055	0,079	Pt	95	51
Ví dụ so sánh B-2	CE-B2	1,8-DAO	39	Không khí	550	400	0,35	0,098	0,14	Pt	95	63
Ví dụ so sánh B-3	CE-B3	1,8-DAO	15	Không khí	650	550	0,30	0,124	0,18	Pt	95	39

Các ví dụ B-6 đến B-10, ví dụ tham khảo B-4, các ví dụ so sánh B-5 và B-6

Bằng cách sử dụng các chất xúc tác tạo ra ở các ví dụ B-1 đến B-5, ví dụ tham khảo B-1, và các ví dụ so sánh B-2 và B-3, việc khử sáp và tách/thu gom các phân cắt dầu nền để sản xuất chất bôi trơn được tiến hành.

Khử sáp

100 mL chất xúc tác ép đùn được nạp vào trong ống phản ứng làm bằng thép không gỉ có đường kính trong 15 mm và chiều dài 380 mm, 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 (sự phân bố số nguyên tử cacbon C10 đến C40; hỗn hợp sáp mềm này được minh họa ở Bảng 6) được phản ứng, như nguyên liệu, tại nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 315 đến 340°C, áp suất hydro riêng phần bằng 3 MPa, LHSV 1,0 giờ⁻¹, và tỷ lệ hydro/dầu bằng 500 NL/L, và sau đó việc xử lý khử sáp bằng phản ứng hydro đồng phân hóa được bắt đầu. Phản ứng được tiến hành trong 72 giờ và các sản phẩm phản ứng được lấy mẫu và được phân tích.

Bảng 6

Số nguyên tử cacbon	Hàm lượng của parafin không phải mạch thẳng (% khối lượng)	Hàm lượng của parafin mạch thẳng (% khối lượng)	Tổng hàm lượng (% khối lượng)
C18			0,00
C19		0,10	0,10
C20		0,20	0,20
C21		0,30	0,30
C22		0,40	0,40
C23	0,10	0,60	0,70
C24	0,20	0,80	1,00
C25	0,50	1,00	1,50
C26	1,00	1,50	2,50
C27	1,60	2,00	3,60
C28	2,90	2,80	5,70
C29	4,90	3,50	8,40
C30	7,70	4,10	11,80
C31	9,80	4,70	14,50
C32	10,60	4,30	14,90
C33	9,30	3,00	12,30

C34	6,80	1,80	8,60
C35	4,40	1,20	5,60
C36	2,80	0,60	3,40
C37	1,50	0,30	1,80
C38	0,90	0,20	1,10
C39	0,60	0,10	0,70
C40	0,40		0,40
C41	0,20		0,20
C42	0,10		0,10
C43	0,10		0,10
C44	0,10		0,10
Tổng hàm lượng (% khối lượng)	66,50	33,50	100,00

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.

Sự phân tách và thu gom các phần cất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn

Trên cơ sở các kết quả phân tích từng 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 đạt 100%, 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 để sản xuất chất 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 độ chuyển hoá của các parafin mạch thẳng đạt 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 cất nặng được cất phân đoạn thành phần cất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn có điểm sôi nằm trong khoảng từ 330 đến 410°C và độ nhớt động bằng $2,7 \pm 0,1$ mm²/giây tại 100°C (phần cất này dưới đây sẽ được gọi là "phần cất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn 1"), và phần cất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn có điểm sôi nằm trong khoảng từ 410 đến 450°C và độ nhớt động bằng $4,0 \pm 0,1$ mm²/giây tại 100°C (phần cất này dưới đây sẽ được gọi là "phần cất dầu

nền để sản xuất chất bôi trơn 2"). Nhiệt độ phản ứng thấp nhất, mà tại đó điểm chảy của phân cắt dầu nền để sản xuất chất bôi trơn 2 là $-22,5^{\circ}\text{C}$ hoặc nhỏ hơn và chỉ số độ nhớt là 140 hoặc lớn hơn, được lấy làm nhiệt độ phản ứng T_c ($^{\circ}\text{C}$). Bảng 7 minh họa trọng lượng của C1 đến C4 chứa trong naphta, tổng hiệu suất của các phân cắt dầu nền để sản xuất chất bôi trơn 1 và 2 tại nhiệt độ phản ứng T_c , và các tính chất của phân cắt dầu nền để sản xuất chất bôi trơn 2.

Bảng 7

	Chất xúc tác đồng phân hoá	Nhiệt độ phản ứng Tc (°C)	Hiệu suất của C1 đến C4 chứa trong naphtha tại nhiệt độ phản ứng Tc (%)	Tổng hiệu suất của các phân cắt dầu nền để sản xuất chất bôi trơn 1 và 2 tại nhiệt độ phản ứng Tc (%)	Các tính chất của phân cắt dầu nền để sản xuất chất bôi trơn 2 tại nhiệt độ phản ứng Tc	
					Điểm cháy (°C)	Chỉ số độ nhớt
Ví dụ B-6	E-B1	325	4	85	-22,5	142
Ví dụ B-7	E-B2	325	4	86	-22,5	143
Ví dụ B-8	E-B3	325	3	86	-22,5	143
Ví dụ B-9	E-B4	325	4	85	-22,5	143
Ví dụ B-10	E-B5	330	4	82	-22,5	142
Ví dụ tham khảo B-4	CE-B1	325	6	78	-22,5	141
Ví dụ so sánh B-5	CE-B2	325	8	76	-22,5	140
Ví dụ so sánh B-6	CE-B3	325	10	73	-22,5	138

Nhận thấy rằng ở các ví dụ B-6 đến B10, mà ở đó các chất xúc tác đồng phân hoá E-B1 đến E-B5 được sử dụng, các phần cất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn 1 và 2 có thể được tạo ra từ sáp dầu mỏ mềm với hiệu suất cao. Mặt khác, tổng hiệu suất của các phần cất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn 1 và 2 là nhỏ hơn tổng hiệu suất của các ví dụ từ B-6 đến B-10 trong ví dụ tham khảo B-4, trong đó chất xúc tác đồng phân hoá CE-B1 tạo ra bằng cách tiếp xúc với zeolit NH₄-ZSM-22 (1,6-DAH) tổng hợp được bằng cách sử dụng 1,6-diamino hexan, ví dụ so sánh B-5, trong đó chất xúc tác đồng phân hoá CE-B2 được tạo ra dưới điều kiện gia nhiệt khối ép đùn bằng 550°C, mà vượt quá 350°C, được thiết lập, và ví dụ so sánh B-6, trong đó chất xúc tác đồng phân hoá CE-B3 được tạo ra bằng cách tiếp xúc với zeolit được sản xuất bằng cách trao đổi ion ở trạng thái trong đó không có chất tạo cấu trúc được chứa.

Các ví dụ B-11 và B-12, ví dụ tham khảo B-7, và ví dụ so sánh B-8

Bằng cách sử dụng các chất xúc tác tạo ra ở các ví dụ B-1 và B-2, ví dụ tham khảo B-1, và ví dụ so sánh B-3, việc khử sáp và tách/thu gom các phần cất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn được tiến hành.

Khử sáp

100 mL chất xúc tác ép đùn được nạp vào trong ống phản ứng làm bằng thép không gỉ có đường kính trong 15 mm và chiều dài 380 mm, 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). Mặt khác, phần hydrocacbon thơm của dầu gazoin trong chân không được sản xuất bằng cách xử lý dầu thô nhẹ Arabian, như nguyên liệu, được chiết bằng tháp chiết trong furfural và được loại bỏ. Tiếp theo, dầu hydrocacbon được sản xuất bởi quy trình này (các hàm lượng lưu huỳnh được xử lý trong dầu: 8,175 ppm khối lượng; thành phần thơm: 27,8% khối lượng) được xử lý bằng hydro bằng cách cho nó tiếp xúc với chất xúc tác hydro hóa coban-molybden tại áp suất hydro riêng phần bằng 11,1 MPa, nhiệt độ phản ứng 330°C, và LHSV 1 giờ⁻¹ để không chế mức hàm lượng lưu huỳnh bằng 20 ppm khối lượng, và dầu hydrocacbon

được tạo ra nhờ đó (sự phân bố số nguyên tử cacbon C17 đến C37; thành phần thơm: 21,2% khối lượng; thành phần lưu huỳnh: 21,2 ppm khối lượng; Bảng 8 thể hiện các thành phần của nó) được phản ứng dưới các điều kiện sau: nhiệt độ phản ứng: 290 đến 350°C; áp suất hydro riêng phần: 11,1 MPa; LHSV: 1 giờ⁻¹; tỷ lệ hydro/dầu: 500 NL/L, và việc xử lý khử sáp bằng phản ứng hydro hóa đồng phân hóa được bắt đầu. Phản ứng được tiến hành trong 72 giờ và các sản phẩm phản ứng được lấy mẫu và được phân tích.

Bảng 8

Số nguyên tử cacbon	Hàm lượng của parafin không phải mạch thẳng (% khối lượng)	Hàm lượng của parafin mạch thẳng (% khối lượng)	Tổng hàm lượng (% khối lượng)
C16			0,00
C17	0,01		0,01
C18	0,04	0,01	0,05
C19	0,09	0,02	0,11
C20	0,23	0,04	0,27
C21	0,48	0,12	0,60
C22	1,06	0,25	1,31
C23	2,13	0,49	2,62
C24	4,20	0,86	5,06
C25	6,89	1,24	8,13
C26	10,20	1,49	11,69
C27	13,17	1,41	14,58
C28	15,17	1,34	16,51
C29	13,91	0,99	14,90
C30	11,13	0,63	11,76
C31	6,82	0,33	7,15
C32	3,31	0,14	3,45
C33	1,21	0,04	1,25
C34	0,40	0,01	0,41
C35	0,10		0,10
C36	0,03		0,03
C37	0,01		0,01
Tổng hàm lượng (% khối lượng)	90,59	9,41	100,00

Tiếp theo, nhiệt độ phản ứng được nâng lên ở các giai đoạn đến khoảng 340°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 12 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.

Sự phân tách và thu gom các phần cất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn

Trên cơ sở các kết quả phân tích từng sản phẩm phản ứng, mỗi sản phẩm phản ứng tạo thành tại nhiệt độ phản ứng mà tại đó độ chuyển hoá của các parafin mạch thẳng đạt 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 để sản xuất chất 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 đạt 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 cất nặng được cất phân đoạn thành phần cất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn có điểm sôi nằm trong khoảng từ 330 đến 460°C và độ nhớt động bằng $2,7 \pm 0,1 \text{ mm}^2/\text{giây}$ tại 100°C (phần cất này dưới đây sẽ được gọi là "phần cất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn 3"), và phần cất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn có điểm sôi nằm trong khoảng từ 460 đến 530°C và độ nhớt động bằng $4,9 \pm 0,1 \text{ mm}^2/\text{giây}$ tại 100°C (phần cất này dưới đây sẽ được gọi là "phần cất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn 4"). Nhiệt độ phản ứng thấp nhất, mà tại đó điểm chảy của phần cất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn 4 là -12,5°C hoặc nhỏ hơn và chỉ số độ nhớt là 100 hoặc lớn hơn, được lấy làm nhiệt độ phản ứng T_c (°C). Bảng 9 thể hiện trọng lượng của C1 đến C4 chứa trong naphta, tổng hiệu suất của các phần cất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn 3 và 4 tại nhiệt độ phản ứng T_c , và các tính chất của phần cất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn 4.

Bảng 9

	Chất xúc tác đồng phân hoá	Nhiệt độ phản ứng Tc (°C)	Hiệu suất của C1 đến C4 chứa trong naphtha tại nhiệt độ phản ứng Tc (%)	Tổng hiệu suất của phần cất đầu nền để sản xuất chất bôi trơn 3 và 4 tại nhiệt độ phản ứng Tc (%)	Các tính chất của phần cất đầu nền để sản xuất chất bôi trơn 4 tại nhiệt độ phản ứng Tc	
					điểm chảy (°C)	Chỉ số độ nhớt
Ví dụ B-11	E-B1	300	0,8	97,1	-12,5	106
Ví dụ B-12	E-B2	300	0,6	97,7	-12,5	106
Ví dụ tham khảo B-7	CE-B1	300	3,1	94,8	-12,5	105
Ví dụ so sánh B-8	CE-B3	300	6,4	91,1	-12,5	103

Nhận thấy rằng ở các ví dụ B-11 và B12, mà ở đó các chất xúc tác đồng phân hoá E-B1 và E-B2 được sử dụng, các phân cắt dầu nền để sản xuất chất bôi trơn 3 và 4 có thể được tạo ra từ dầu hydrocacbon được sản xuất bằng cách chiết phần hydrocacbon thơm của dầu gazoin trong chân không bằng tháp chiết trong furfural. Mặt khác, tổng hiệu suất của các phân cắt dầu nền để sản xuất chất bôi trơn 3 và 4 là nhỏ hơn tổng hiệu suất của các ví dụ B-11 và B-12 trong ví dụ tham khảo B-7, trong đó chất xúc tác đồng phân hoá CE-B1 được tạo ra bằng cách tiếp xúc với zeolit $\text{NH}_4\text{-ZSM-22}$ (1,6-DAH) tổng hợp được bằng cách sử dụng 1,6-diamino hexan, và ví dụ so sánh B-8, trong đó chất xúc tác đồng phân hoá CE-B3 được tạo ra bằng cách tiếp xúc với zeolit được sản xuất bằng cách trao đổi ion ở trạng thái trong đó không có chất tạo cấu trúc được chứa.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất chất xúc tác hydro đồng phân hóa bao gồm:

bước thứ nhất là điều chế tiền chất làm nền mang bằng cách gia nhiệt hỗn hợp chứa zeolit đã được trao đổi ion và chất kết dính, zeolit đã được trao đổi ion được điều chế bằng cách tiến hành trao đổi ion zeolit chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ mà chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ và có cấu trúc lỗ hổng một chiều bao gồm vòng 10 cạnh trong dung dịch chứa các ion và/hoặc các proton amoni, tại nhiệt độ nằm trong khoảng từ 250°C đến 350°C trong môi trường khí N₂; và

bước thứ hai là điều chế chất xúc tác hydro đồng phân hóa, được điều chế bằng cách nung tiền chất xúc tác, tiền chất xúc tác này được điều chế trên cơ sở tiền chất làm nền mang chứa muối platin và/hoặc muối paladi, tại nhiệt độ nằm trong khoảng từ 350°C đến 400°C trong môi trường chứa oxy phân tử, chất xúc tác hydro đồng phân hóa này chứa nền mang bao gồm zeolit và mang platin và/hoặc paladi.

2. Phương pháp sản xuất chất xúc tác hydro đồng phân hóa theo điểm 1,

trong đó zeolit chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ là ít nhất một zeolit được chọn từ nhóm chỉ bao gồm: zeolit ZSM-22; zeolit ZSM-23; zeolit SSZ-32 và zeolit ZSM-48.

3. Phương pháp sản xuất chất xúc tác hydro đồng phân hóa theo điểm 1 hoặc 2,

trong đó muối platin là tetraamin platin đinitrat, và muối paladi là tetraamin paladi nitrat.

4. Phương pháp sản xuất chất xúc tác hydro đồng phân hóa theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3,

trong đó chất kết dính bao gồm ít nhất một oxit vô cơ được chọn từ nhóm chỉ bao gồm: silic oxit; nhôm oxit và nhôm oxit-silic oxit.

5. Chất xúc tác hydro đồng phân hóa được sản xuất bởi phương pháp sản xuất chất xúc tác hydro đồng phân hóa theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4.

6. Chất xúc tác hydro đồng phân hóa bao gồm:

nền mang bao gồm zeolit có cấu trúc lỗ hổng một chiều bao gồm vòng 10

cạnh và chất kết dính; và

platin và/hoặc paladi được mang trên nền mang này, trong đó zeolit này thu được từ zeolit đã được trao đổi ion được điều chế bằng cách trao đổi ion zeolit chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ trong dung dịch chứa các ion và/hoặc các proton amoni, zeolit chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ và có cấu trúc lỗ hổng một chiều bao gồm vòng 10 cạnh, và chất xúc tác này có hàm lượng cacbon nằm trong khoảng từ 0,4% đến 2,5% khối lượng.

7. Chất xúc tác hydro đồng phân hóa theo điểm 6,

trong đó thể tích của các lỗ hổng tế vi trên khối lượng đơn vị của chất xúc tác nằm trong khoảng từ $0,02\text{cm}^3/\text{g}$ đến $0,11\text{cm}^3/\text{g}$, 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 $0,04\text{cm}^3/\text{g}$ đến $0,12\text{cm}^3/\text{g}$.

8. Chất xúc tác hydro đồng phân hóa bao gồm:

nền mang bao gồm zeolit có cấu trúc lỗ hổng một chiều bao gồm vòng 10 cạnh và chất kết dính; và

platin và/hoặc paladi được mang trên nền mang này,

thể tích của các lỗ hổng tế vi trên khối lượng đơn vị của chất xúc tác nằm trong khoảng từ $0,02\text{cm}^3/\text{g}$ đến $0,11\text{cm}^3/\text{g}$,

trong đó zeolit này thu được từ zeolit đã được trao đổi ion được điều chế bằng cách trao đổi ion zeolit chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ, mà chứa chất tạo cấu trúc hữu cơ và có cấu trúc lỗ hổng một chiều bao gồm vòng 10 cạnh, trong dung dịch chứa các ion và/hoặc các proton amoni, 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 $0,04\text{cm}^3/\text{g}$ đến $0,12\text{cm}^3/\text{g}$.

9. Zeolit ZSM-22 được sản xuất bằng cách trao đổi ion aluminosilicat tinh thể có cấu trúc lỗ hổng một chiều bao gồm vòng 10 cạnh, được tổng hợp trong sự có mặt của chất tạo cấu trúc hữu cơ chứa 1,8-diamino octan, trong dung dịch chứa các ion và/hoặc các proton amoni ở trạng thái chất tạo cấu trúc hữu cơ được

chứa trong đó,

trong đó trong mẫu nhiễu xạ tia X bột của bột đã được nung, tỷ lệ cường độ I_1/I_2 giữa cường độ pic I_1 xuất hiện tại $2\theta = 8,1 \pm 0,5^\circ$ và cường độ pic I_2 xuất hiện tại $2\theta = 20,3 \pm 0,5^\circ$ bằng 1 hoặc nhỏ hơn,

diện tích bề mặt ngoài của bột đã được nung, được xác định bằng phương pháp đo sự hấp phụ nitơ, bằng $40\text{m}^2/\text{g}$ hoặc lớn hơn, và

thể tích của các lỗ hổng tế vi của bột đã được nung, được xác định bằng phương pháp đo sự hấp phụ nitơ, nằm trong khoảng từ $0,01\text{cm}^3/\text{g}$ đến $0,11\text{cm}^3/\text{g}$.

10. Phương pháp sản xuất zeolit ZSM-22 bao gồm:

bước trao đổi ion aluminosilicat tinh thể có cấu trúc lỗ hổng một chiều bao gồm vòng 10 cạnh, được tổng hợp bằng phương pháp tổng hợp thủy nhiệt từ hỗn hợp chứa nguồn silic oxit, nguồn nhôm và chất tạo cấu trúc hữu cơ chứa 1,8-diamino octan, trong dung dịch chứa các ion và/hoặc các proton amoni ở trạng thái chất tạo cấu trúc hữu cơ được chứa trong đó.

11. Phương pháp sản xuất chất xúc tác hydro đồng phân hóa, phương pháp này bao gồm:

bước thứ nhất là sản xuất tiền chất làm nền mang bằng cách nung vật liệu làm nền mang tại nhiệt độ nằm trong khoảng từ 250°C đến 350°C ,

vật liệu làm nền mang này chứa zeolit ZSM-22 được sản xuất bởi phương pháp theo điểm 9 hoặc zeolit ZSM-22 được sản xuất bởi phương pháp theo điểm 10, hoặc zeolit ZSM-22 đã được gia nhiệt, được tạo ra bằng cách gia nhiệt zeolit ZSM-22 được sản xuất bởi phương pháp theo điểm 9 hoặc zeolit ZSM-22 được sản xuất bởi phương pháp theo điểm 10 tại nhiệt độ bằng 350°C hoặc nhỏ hơn; và

bước thứ hai là sản xuất chất xúc tác hydro đồng phân hóa, được điều chế bằng cách nung tiền chất xúc tác, tiền chất xúc tác này được điều chế trên cơ sở tiền chất làm nền mang chứa muối platin và/hoặc muối paladi, tại nhiệt độ nằm trong khoảng từ 350°C đến 400°C trong môi trường chứa oxy phân tử, chất xúc tác hydro đồng phân hóa này chứa nền mang bao gồm zeolit ZSM-22 và mang

platin và/hoặc paladi.

12. Chất xúc tác hydro đồng phân hóa được sản xuất bởi phương pháp theo điểm 11.

13. Chất xúc tác hydro đồng phân hóa theo điểm 12,

trong đó hàm lượng cacbon của chất xúc tác nằm trong khoảng từ 0,5% đến 3,5% khối lượng.

14. Chất xúc tác hydro đồng phân hóa theo điểm 12 hoặc 13,

trong đó thể tích của các lỗ hổng tế vi trên khối lượng đơn vị của chất xúc tác nằm trong khoảng từ $0,02\text{cm}^3/\text{g}$ đến $0,12\text{cm}^3/\text{g}$.

15. Phương pháp để khử sáp dầu hydrocacbon,

trong đó một số hoặc toàn bộ các parafin mạch thẳng có 10 nguyên tử cacbon hoặc lớn hơn được chuyển đổi thành các isoparafin bằng cách cho dầu hydrocacbon bao gồm các parafin mạch thẳng tiếp xúc với chất xúc tác hydro đồng phân hóa theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 5 đến 8 và 12 đến 14 trong sự có mặt của hydro.

16. Phương pháp sản xuất các hydrocacbon,

trong đó nguyên liệu hydrocacbon bao gồm các parafin mạch thẳng có 10 nguyên tử cacbon hoặc lớn hơn được tiếp xúc với chất xúc tác hydro đồng phân hóa theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 5 đến 8 và 12 đến 14 trong sự có mặt của hydro.

17. Phương pháp sản xuất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn,

trong đó nguyên liệu hydrocacbon bao gồm các parafin mạch thẳng có 10 nguyên tử cacbon hoặc lớn hơn được tiếp xúc với chất xúc tác hydro đồng phân hóa theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 5 đến 8 và 12 đến 14 trong sự có mặt của hydro dưới các điều kiện mà tại đó độ chuyển hoá của các parafin mạch thẳng, được xác định theo biểu thức (I) dưới đây, gần như bằng 100% khối lượng:

$$\text{Độ chuyển hóa của parafin mạch thẳng (\%)} = \left[1 - \frac{\left(\text{Tổng khối lượng của các parafin mạch thẳng bằng hoặc lớn hơn } C_n \text{ chứa trong nguyên liệu hydrocacbon đã được tiếp xúc} \right)}{\left(\text{Tổng khối lượng của các parafin mạch thẳng bằng hoặc lớn hơn } C_n \text{ chứa trong nguyên liệu hydrocacbon chưa được tiếp xúc} \right)} \right] \times 100 \quad \dots (I)$$

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

18. Phương pháp sản xuất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn theo điểm 17,

trong đó nguyên liệu hydrocacbon còn được tinh luyện bằng hydro và được chưng cất chân không sau khi nguyên liệu hydrocacbon này được tiếp xúc với chất xúc tác hydro đồng phân hóa.

19. Phương pháp sản xuất dầu nền để sản xuất chất bôi trơn theo điểm 17 hoặc 18,

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

Fig.1

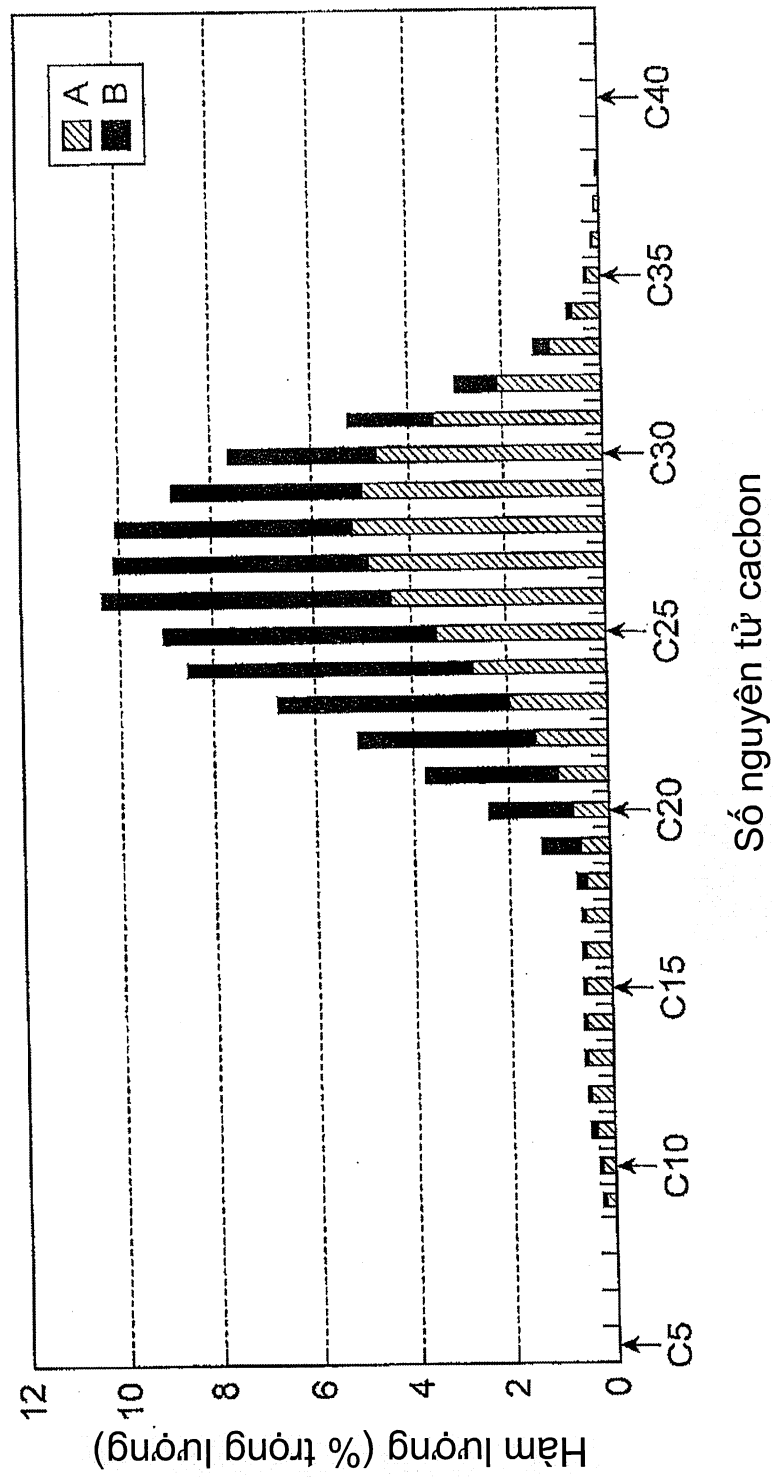


Fig.2

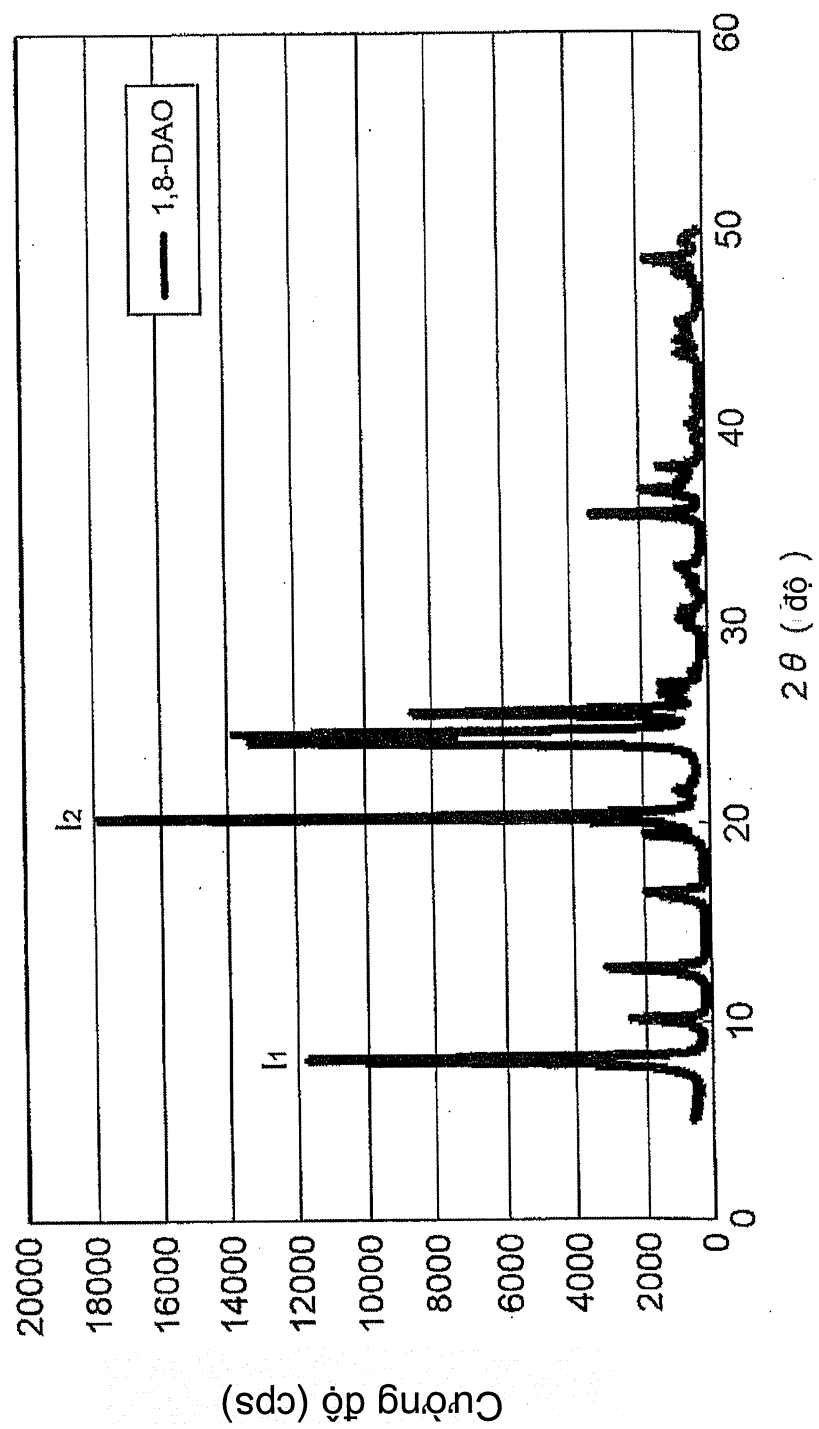


Fig.3