



(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)



1-0028395

(51)⁷ B01J 23/30; B01J 37/02; C07C 6/04;
B01J 35/00

(13) B

(21) 1-2015-03033

(22) 17/02/2014

(86) PCT/US2014/016711 17/02/2014

(87) WO 2014/130397 28/08/2014

(30) 13/770,288 19/02/2013 US

(45) 25/05/2021 398

(43) 25/11/2015 332A

(73) BASF CORPORATION (US)

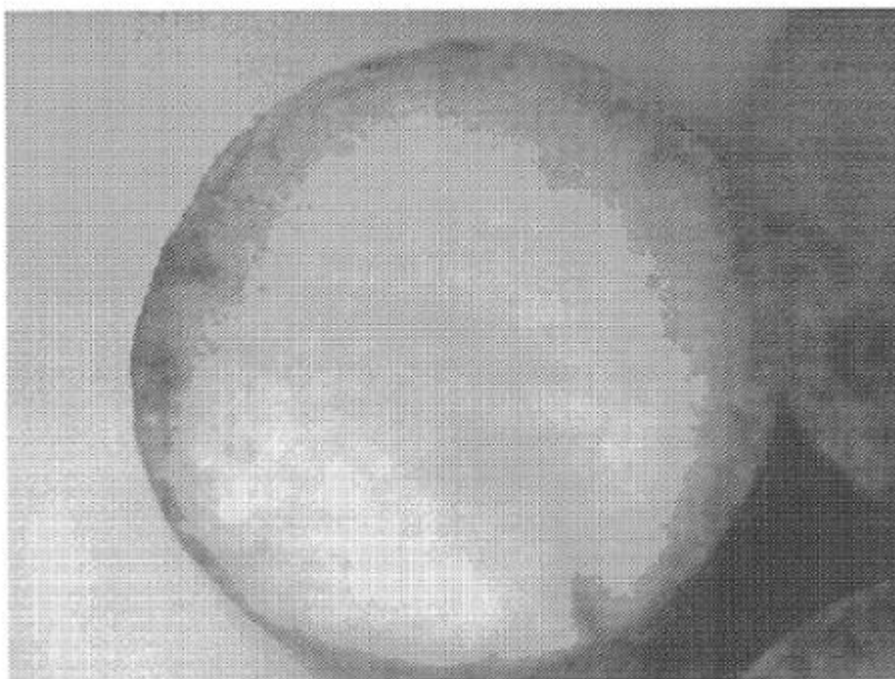
100 Park Avenue, Florham Park, New Jersey 07932, U.S.A.

(72) DELLAMORTE, Joseph C. (US).

(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(54) HỖN HỢP CHẤT XÚC TÁC DẠNG VỎ TRỨNG CHỨA VONFRAM OXIT
HOẶC VONFRAM OXIT HYĐRAT

(57) Sáng chế đề cập đến các hỗn hợp chất xúc tác hữu dụng để sản xuất các olefin trong phản ứng trao đổi, cũng như các phương pháp sản xuất và sử dụng chất này. Chất xúc tác này bao gồm nền chứa ít nhất khoảng 90% khối lượng silic oxit; và lớp dạng vỏ trứng trên nền này chứa từ 0,25% đến 10% khối lượng vonfram ở dạng vonfram oxit hoặc vonfram oxit hydrat, tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp chất xúc tác. Ngoài ra, sáng chế còn đề xuất phương pháp làm phản ứng các olefin trong phản ứng trao đổi, phương pháp này bao gồm bước cho dòng chứa các olefin tiếp xúc với hỗn hợp chất xúc tác bất kỳ được bộc lộ trong sáng chế.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến hỗn hợp chất xúc tác, phương pháp sản xuất hỗn hợp chất xúc tác này và phương pháp sử dụng hỗn hợp chất xúc tác này cho các phản ứng của vonfram oxit, kể cả sự chuyển khối và/hoặc các phản ứng giới hạn chọn lọc như phản ứng trao đổi của etylen và 2-buten để tạo ra propylen.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Nói chung, các phản ứng trao đổi olefin liên quan đến sự phân bố lại của các alken do sự phân cắt và tái tạo các liên kết đôi C-C để tạo ra các olefin khác nhau. Một ví dụ về phản ứng này là tạo ra propylen từ etylen và 2-buten. Loại phản ứng này là rất phổ biến, do các sản phẩm phụ không mong muốn và/hoặc chất thải có tỷ lệ tương đối thấp. Kết quả là, một vài hỗn hợp chất xúc tác đã được sản xuất để trợ giúp trong các phản ứng trao đổi.

Một hỗn hợp chất xúc tác đã và đang được sử dụng là vonfram oxit, thường ở dạng hạt dùng cho các lò phản ứng tầng cố định. Tuy nhiên, các hạt chất xúc tác vonfram oxit có bán trên thị trường thể hiện hoạt tính bị ức chế do các giới hạn của sự chuyển khối. Nghĩa là, phần lớn tiềm năng xúc tác không được sử dụng, do hỗn hợp chất xúc tác này không dễ có sẵn trong phản ứng hóa học. Do đó, cần có các hỗn hợp chất xúc tác mà có lượng vonfram oxit lớn hơn sẵn có cho phản ứng sao cho có thể đạt được tốc độ phản ứng cao hơn.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất hỗn hợp chất xúc tác bao gồm nền chứa silic oxit và lớp dạng vỏ trứng trên cơ sở vonfram trên nền này. Theo một hoặc nhiều phương án thực hiện của khía cạnh này, hỗn hợp chất xúc tác này bao gồm nền chứa ít nhất khoảng 90% khối lượng silic oxit và lớp dạng vỏ trứng trên nền chứa từ 0,25% đến 10% khối lượng vonfram ở dạng vonfram oxit hoặc vonfram oxit hydrat, tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp chất xúc tác.

Theo một số phương án thực hiện sáng chế, vonfram oxit hoặc vonfram oxit

hydrat có kích thước tinh thể trung bình cụ thể, như kích thước tinh thể trung bình nhỏ hơn hoặc bằng 1 micron hoặc nhỏ hơn hoặc bằng 100nm.

Theo một hoặc nhiều phương án thực hiện, sáng chế đề xuất hỗn hợp chất xúc tác có một số đặc tính nhất định trong mẫu nhiễu xạ tia X của nó. Theo một số phương án thực hiện sáng chế, hỗn hợp chất xúc tác có mẫu nhiễu xạ tia X có đỉnh ở trị số hai theta khoảng $16 \pm 0,5$ độ và/hoặc khoảng $26 \pm 0,5$ độ. Theo một số phương án thực hiện sáng chế, hỗn hợp chất xúc tác có mẫu nhiễu xạ tia X như được thể hiện trên Hình 1.

Lượng vonfram trong hỗn hợp chất xúc tác có thể thay đổi. Ví dụ, theo một số phương án thực hiện sáng chế, hỗn hợp chất xúc tác này chứa từ 0,5% đến 7% khối lượng vonfram ở dạng vonfram oxit hoặc vonfram oxit hydrat.

Theo một hoặc nhiều phương án thực hiện sáng chế, lớp dạng vỏ trứng có độ dày trung bình nằm trong khoảng từ 20 micromet đến 500 micromet hoặc độ dày trung bình nằm trong khoảng từ 100 micromet đến 300 micromet.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất hỗn hợp chất xúc tác. Theo các phương án thực hiện khác nhau, phương pháp này bao gồm bước tạo ra nền chứa ít nhất khoảng 90% silic oxit, tắm nền này với nước, và tắm nền này với dung dịch chứa amoni paravonframat và axit clohydric để tạo ra hỗn hợp chất xúc tác chứa silic oxit và vonfram oxit hydrat.

Theo một hoặc nhiều phương án thực hiện sáng chế, phương pháp này còn bao gồm bước làm khô hỗn hợp chất xúc tác và nung hỗn hợp chất xúc tác này ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 150°C đến 550°C để tạo ra hỗn hợp chất xúc tác chứa silic oxit và vonfram oxit. Theo cách khác, hỗn hợp chất xúc tác này có thể được đặt trong lò phản ứng ở dạng không nung và có thể được nung với các điều kiện trong lò phản ứng.

Theo một số phương án thực hiện sáng chế, hỗn hợp chất xúc tác chứa từ 0,25% đến 10% khối lượng vonfram oxit hydrat hoặc chứa từ 0,5% đến 7% khối lượng vonfram oxit hydrat trước khi nung. Theo một số phương án thực hiện sáng chế, hỗn hợp chất xúc tác sau khi nung có thể chứa từ 0,25% đến 10% khối lượng vonfram oxit hoặc chứa từ 0,5% đến 7% khối lượng vonfram oxit.

Theo một hoặc nhiều phương án thực hiện, sáng chế đề xuất nền được tắm bằng cách phun nước lên trên nền này và/hoặc bằng cách phun dung dịch chứa amoni

paravonframat và axit clohydric lên trên nền này.

Các lượng tương đối khác nhau của nước và dung dịch amoni paravonframat/axit clohydric có thể được sử dụng. Theo một số phương án thực hiện sáng chế, nền được tắm nước với lượng nằm trong khoảng từ $\frac{1}{4}$ dung tích kẽ rỗng đến 1 dung tích kẽ rỗng và/hoặc với lượng nằm trong khoảng từ $\frac{1}{4}$ dung tích kẽ rỗng đến 1 dung tích kẽ rỗng.

Lượng amoni paravonframat trong dung dịch axit clohydric cũng có thể được thay đổi. Theo một số phương án thực hiện sáng chế, tỷ lệ phân tử gam của amoni paravonframat với axit clohydric trong dung dịch này nhỏ hơn khoảng 1:50.

Sáng chế còn đề xuất hỗn hợp chất xúc tác thu được bằng phương pháp bất kỳ trong số các phương pháp được bộc lộ trong bản mô tả này. Theo một số phương án thực hiện sáng chế, hỗn hợp chất xúc tác thu được bằng cách tắm với nước và dung dịch amoni paravonframat/axit clohydric. Hỗn hợp chất xúc tác này có thể chứa vonfram oxit hydrat, hoặc có thể được nung để chứa vonfram oxit.

Theo khía cạnh khác nữa, sáng chế đề xuất phương pháp phản ứng các olefin trong phản ứng trao đổi, phương pháp này bao gồm bước cho dòng chứa các olefin tiếp xúc với chất liệu bất kỳ trong số các hỗn hợp chất xúc tác được bộc lộ trong bản mô tả này. Các phản ứng trao đổi làm ví dụ bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, sản xuất propylen từ etylen và 2-buten; sản xuất propylen từ hỗn hợp gồm etylen, 2-buten và 1-buten; sản xuất propylen từ etylen và 2-penten; sản xuất propylen từ hỗn hợp gồm etylen, buten và penten; và sản xuất 3-hexen và/hoặc 1-hexen từ 1-buten.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là hình vẽ thể hiện mẫu nhiễu xạ tia X của nền xúc tác dạng vỏ trứng theo một hoặc nhiều phương án của sáng chế trước khi nung;

Hình 2 là hình vẽ thể hiện mẫu nhiễu xạ tia X của nền xúc tác dạng vỏ trứng theo một hoặc nhiều phương án của sáng chế sau khi nung; và

Hình 3 là hình vẽ thể hiện hiệu suất propylen của hai hỗn hợp chất xúc tác được tạo ra theo một hoặc nhiều phương án của sáng chế và hai hỗn hợp chất xúc tác so sánh; và

Hình 4 là ảnh chụp thể hiện hỗn hợp chất xúc tác đã được tạo ra theo một hoặc nhiều phương án của sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Trước khi mô tả một vài phương án thực hiện được nêu làm ví dụ của sáng chế, cần phải hiểu rằng sáng chế không bị giới hạn ở các chi tiết của cấu trúc hoặc các bước xử lý nêu trong phần mô tả dưới đây. Sáng chế có khả năng tạo ra các phương án thực hiện khác và được áp dụng hoặc được thực hiện theo nhiều cách khác nhau.

Hỗn hợp chất xúc tác

Nói chung, theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất hỗn hợp chất xúc tác trên cơ sở vonfram oxit hoặc vonfram oxit hydrat trên nền silic oxit trơ. Hỗn hợp chất xúc tác bao gồm nền chứa ít nhất khoảng 90% khối lượng silic oxit và lớp dạng vỏ trứng trên nền chứa từ 0,25% đến 10% khối lượng vonfram ở dạng vonfram oxit hoặc vonfram oxit hydrat, tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp chất xúc tác. Đã phát hiện ra rằng các lớp dạng vỏ trứng này làm tăng mức độ có thể sử dụng của vonfram oxit/vonfram oxit hydrat, do đó khiến cho các hỗn hợp chất xúc tác sử dụng các lớp này thích hợp đối với sự chuyển khối và/hoặc các phản ứng giới hạn chọn lọc như các phản ứng trao đổi. Theo một hoặc nhiều phương án thực hiện sáng chế, có thể đạt được tốc độ phản ứng cao hơn với các lợi ích có thể khác về hiệu suất propylen, tuổi thọ của chất xúc tác, và các tính linh hoạt trong thiết kế lò phản ứng tương lai.

Các thuật ngữ "lớp dạng vỏ trứng" hoặc "nền xúc tác dạng vỏ trứng" được dùng trong bản mô tả này để chỉ lớp mỏng của hoạt chất xúc tác trên các vùng ngoài của nền. Không nhất thiết lớp phải nằm hoàn toàn trên nền, mà đúng hơn là trong các vùng ngoài của nền chứa hoạt chất xúc tác. Theo một hoặc nhiều phương án thực hiện sáng chế, lớp dạng vỏ trứng bao quanh liên tục nền. Theo một hoặc nhiều phương án thực hiện sáng chế, chất xúc tác xuyên qua nền với độ dày nhỏ hơn 500µm, 450µm, hoặc 400µm. Theo một số phương án thực hiện sáng chế, lớp dạng vỏ trứng có độ dày trung bình nằm trong khoảng từ 20 micromet đến 500 micromet, nằm trong khoảng từ 75 micromet đến 450 micromet, hoặc nằm trong khoảng từ 100 micromet đến 300 micromet.

Thuật ngữ "vonfram oxit hydrat" được dùng trong bản mô tả này cùng nghĩa với "tungstite," và có các công thức $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, và/hoặc $\text{WO}_3 \cdot 1/3 \text{H}_2\text{O}$. Theo một hoặc nhiều phương án thực hiện sáng chế, vonfram oxit hydrat được dùng trong các hỗn hợp chất xúc tác là $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Các phương án thực hiện sáng chế theo khía cạnh nêu trên bao gồm các sự thay

đổi về kích thước tinh thể trung bình của vonfram oxit hoặc vonfram oxit hydrat. Theo một số phương án thực hiện sáng chế, vonfram oxit hoặc vonfram oxit hydrat có kích thước tinh thể trung bình nhỏ hơn hoặc bằng 1 micron, 900nm, 800nm, 700nm, 600nm, 500nm, 400nm, 300nm, 200nm, 100nm, 90nm, 80nm, 70nm hoặc 60nm.

Theo một số phương án thực hiện sáng chế, mức độ nạp hỗn hợp chất xúc tác được thay đổi. Do đó, theo một số phương án thực hiện sáng chế, hỗn hợp chất xúc tác chứa từ 0,25% đến 10% khối lượng vonfram ở dạng vonfram oxit hoặc vonfram oxit hydrat. Việc nạp hỗn hợp chất xúc tác vonfram oxit có thể có giới hạn trên là 10%, 9%, 8%, 7%, 6%, 5%, 4%, 3%, 2% hoặc 1% khối lượng và có thể có giới hạn dưới là 5%, 4%, 3%, 2%, 1,5%, 1%, 0,75%, 0,5% hoặc 0,25% khối lượng.

Lượng silic oxit trong nền cũng có thể được thay đổi. Nền có thể chứa ít nhất 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 95%, 96%, 97%, 98%, 99%, 99,5% khối lượng silic oxit hoặc nhiều hơn. Theo một hoặc nhiều phương án thực hiện sáng chế, nền chứa ít nhất 90% khối lượng silic oxit. Nền này có thể cũng có các thành phần oxit bổ sung như nhôm oxit, titan oxit, và/hoặc ziriconi oxit, cũng như kiềm hoặc các kim loại kiềm thổ như natri, kali, canxi và/hoặc magie.

Theo một số phương án thực hiện sáng chế, nhiễu xạ tia X có thể được dùng để xác định đặc điểm của hỗn hợp chất xúc tác. Theo một hoặc nhiều phương án thực hiện mà theo đó vonfram oxit ở dạng vonfram oxit hydrat, có thể có đỉnh ở trị số hai theta khoảng $16 \pm 0,5$ độ và/hoặc đỉnh ở trị số hai theta khoảng $26 \pm 0,5$ độ.

Sản xuất

Theo phương án thực hiện khác, sáng chế đề xuất quy trình tạo ra một hoặc nhiều hỗn hợp chất xúc tác với lớp xúc tác dạng vỏ trứng được bộc lộ trong bản mô tả này thường áp dụng bước kết tủa/tẩm oxit.

Phương pháp này bao gồm bước tạo ra nền chứa ít nhất khoảng 90% silic oxit, tẩm nền này với nước, và tẩm nền này với dung dịch chứa amoni paravonframat (APT) và axit clohydric (HCl) để tạo ra hỗn hợp chất xúc tác chứa silic oxit và vonfram oxit hydrat.

Nói chung, nếu amoni paravonframat được bổ sung vào HCl, thì vonfram oxit hydrat sẽ kết tủa ở ngoài dung dịch khi APT/HCl tiếp xúc với nước. Khi amoni paravonframat được hòa tan trong axit clohydric và sau đó dung dịch này được bổ sung

vào quá nhiều nước, thì các tinh thể vonfram oxit hydrat có kích thước nanomet có thể được tạo ra. Theo một hoặc nhiều phương án thực hiện sáng chế, nền được tẩm nước với lượng nằm trong khoảng từ $\frac{1}{4}$ dung tích kẽ rỗng đến 1 dung tích kẽ rỗng. Theo phương án thực hiện khác nữa, nền được tẩm nước với lượng khoảng $\frac{1}{2}$ dung tích kẽ rỗng. Theo một số phương án thực hiện sáng chế, nền được tẩm dung dịch chứa amoni paravonframat và axit clohydric với lượng nằm trong khoảng từ $\frac{1}{4}$ dung tích kẽ rỗng đến 1 dung tích kẽ rỗng. Theo phương án thực hiện khác nữa, nền được tẩm dung dịch APT/HCl với lượng khoảng $\frac{1}{2}$ dung tích kẽ rỗng.

Theo một hoặc nhiều phương án thực hiện sáng chế, việc tẩm chất xúc tác lên trên nền có thể được lặp lại cho đến khi đạt được lượng chất xúc tác mong muốn. Theo một số phương án thực hiện sáng chế, mỗi lần tẩm sẽ dẫn đến lượng chất xúc tác lắng đọng lớn hơn bằng cách tăng lượng APT trong HCl. Do đó, theo một hoặc nhiều phương án thực hiện sáng chế, lượng APT trong HCl được tăng cho đến khi đạt đến giới hạn hòa tan của APT trong HCl. Theo một số phương án thực hiện sáng chế, tỷ lệ phân tử gam của amoni paravonframat với axit clohydric trong dung dịch này nhỏ hơn khoảng 1:50, tức là dung dịch này chứa amoni paravonframat với lượng nhỏ hơn 2% mol.

Các phương pháp theo một vài phương án thực hiện sáng chế được bộc lộ trong bản mô tả này có thể còn bao gồm bước làm khô hỗn hợp chất xúc tác và/hoặc nung hỗn hợp chất xúc tác này. Theo một hoặc nhiều phương án thực hiện sáng chế, hỗn hợp chất xúc tác được nung ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 150°C đến 550°C để tạo ra hỗn hợp chất xúc tác chứa silic oxit và vonfram oxit. Theo một hoặc nhiều phương án thực hiện sáng chế, hỗn hợp chất xúc tác có thể được nung trong thời gian từ 1 giờ đến 24 giờ. Theo một số phương án thực hiện sáng chế, hỗn hợp chất xúc tác được nung trong thời gian từ 1 giờ đến 6 giờ hoặc từ 2 giờ đến 4 giờ.

Mặc dù không muốn bị ràng buộc bởi lý thuyết cụ thể bất kỳ nào, song có thể thấy được rằng vonfram oxit là ở dạng hydrat sau khi tẩm. Việc nung hỗn hợp chất xúc tác sẽ tạo ra vonfram oxit không hydrat. Do đó, theo một hoặc nhiều phương án thực hiện sáng chế, hỗn hợp chất xúc tác cuối cùng chứa từ 0,25% đến 10% khối lượng vonfram ở dạng vonfram oxit. Theo phương án thực hiện khác nữa, hỗn hợp chất xúc tác chứa từ 0,5% đến 7% khối lượng vonfram ở dạng vonfram oxit hydrat.

Thậm chí nếu hỗn hợp chất xúc tác không được nung trước khi dùng trong lò phản

ứng, trong một số tình huống, thì việc sử dụng hỗn hợp chất xúc tác này trong một số phản ứng có thể nung hỗn hợp chất xúc tác. Trong một số tình huống, hỗn hợp chất xúc tác ban đầu có thể có lớp dạng vỏ trứng bằng vonfram oxit hydrat trên nền, nhưng vonfram oxit hydrat có thể được khử nước thành vonfram oxit là hỗn hợp chất xúc tác được cho tiếp cận nhiệt độ phản ứng cao hơn.

Có một số khác biệt trong các quy trình này được mô tả. Theo một hoặc nhiều phương án thực hiện sáng chế, nền được tẩm bằng cách phun nước trên nền này. Việc phun nước sẽ tạo ra các lớp bọc vỏ trứng rất mỏng và rất đều. Theo một số phương án thực hiện sáng chế, dung dịch chứa amoni paravonframat và axit clohydric được tẩm bằng cách phun dung dịch này trên nền. Theo một hoặc nhiều phương án thực hiện sáng chế, nền được tẩm nước với lượng khoảng $\frac{1}{2}$ dung tích kẽ rỗng và tẩm dung dịch chứa amoni paravonframat và axit clohydric với lượng khoảng $\frac{1}{2}$ dung tích kẽ rỗng. Theo một số phương án thực hiện sáng chế, tỷ lệ phân tử gam của amoni paravonframat với axit clohydric trong dung dịch này nhỏ hơn khoảng 1:50.

Theo khía cạnh khác nữa, sáng chế đề xuất hỗn hợp chất xúc tác được tạo ra theo phương pháp bất kỳ trong số các phương pháp sản xuất được bộc lộ trong bản mô tả này.

Ứng dụng

Theo một hoặc nhiều phương án thực hiện sáng chế, các hỗn hợp chất xúc tác được bộc lộ trong bản mô tả này có thể được sử dụng cho các phản ứng trao đổi. Do đó, theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất phương pháp làm phản ứng các olefin trong phản ứng trao đổi. Phương pháp này bao gồm bước cho dòng chứa các olefin tiếp xúc với hỗn hợp chất xúc tác được bộc lộ trong bản mô tả này. Theo một hoặc nhiều phương án thực hiện sáng chế, hỗn hợp chất xúc tác bao gồm nền chứa ít nhất khoảng 90% khối lượng silic đioxit và lớp dạng vỏ trứng trên nền chứa từ 0,25% đến 10% khối lượng vonfram ở dạng vonfram oxit hoặc vonfram oxit hydrat, tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp chất xúc tác này.

Theo phương án thực hiện khác, sáng chế đề xuất các phương pháp trao đổi các olefin. Theo một số phương án thực hiện sáng chế, phương pháp này bao gồm bước cho dòng chứa các olefin tiếp xúc với hỗn hợp chất xúc tác đã được tạo ra bằng cách tạo ra nền chứa ít nhất khoảng 90% silic oxit, tẩm nước nền này, và tẩm dung dịch chứa amoni paravonframat và axit clohydric nền này để tạo ra hỗn hợp chất xúc tác chứa silic oxit và

vonfram oxit hydrat. Theo một hoặc nhiều phương án thực hiện sáng chế, phương pháp này bao gồm bước cho dòng chứa các olefin tiếp xúc với hỗn hợp chất xúc tác đã được tạo ra bằng cách tạo ra nền chứa ít nhất khoảng 90% silic oxit, tẩm nền này với nước, tẩm nền này với dung dịch chứa amoni paravonframat và axit clohydric để tạo ra hỗn hợp chất xúc tác chứa silic oxit và vonfram oxit hydrat, và làm khô hỗn hợp chất xúc tác này và nung hỗn hợp chất xúc tác này ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 150°C đến 550°C để tạo ra hỗn hợp chất xúc tác chứa silic oxit và vonfram oxit.

Theo một số phương án thực hiện sáng chế, các hỗn hợp chất xúc tác này có thể là thích hợp một cách rộng rãi hơn đối với phản ứng bất kỳ có vonfram oxit, đặc biệt là sự chuyển khối hoặc các phản ứng giới hạn chọn lọc.

Theo một hoặc nhiều phương án thực hiện sáng chế, propylen là sản phẩm mong muốn. Theo một số phương án thực hiện sáng chế, propylen có thể được tạo ra từ etylen và 2-buten. Theo phương án thực hiện khác nữa, lò phản ứng có thể hoạt động với hỗn hợp etylen, 2-buten và 1-buten với sự có mặt của hỗn hợp chất xúc tác được bộc lộ trong bản mô tả này và chất xúc tác đồng phân hóa. Các chất xúc tác đồng phân hóa bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, các chất xúc tác chứa magie oxit (MgO). Theo một số phương án thực hiện khác, propylen có thể được tạo ra từ etylen và 2-penten. Theo phương án thực hiện khác nữa, lò phản ứng có thể hoạt động với các hỗn hợp buten, penten và etylen với sự có mặt của hỗn hợp chất xúc tác được bộc lộ trong bản mô tả này và chất xúc tác đồng phân hóa.

Theo các phương án thực hiện khác nữa, 3-hexen có thể được tạo ra. Theo một số phương án thực hiện sáng chế, 3-hexen được tạo ra từ 1-buten và 3-hexen được đồng phân hóa để tạo ra 1-hexen.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Không nhằm giới hạn phạm vi của sáng chế theo cách bất kỳ, sáng chế theo các phương án của nó sẽ được mô tả một cách đầy đủ hơn bởi các ví dụ sau.

Ví dụ 1

Hỗn hợp chất xúc tác được sản xuất bằng cách sử dụng các vật liệu ép đùn 1/8" (5mm) cấu thành bởi > 90% silic oxit. Các vật liệu ép đùn được phun để tẩm nước đã được khử ion với lượng 45% dung tích kẽ rỗng trong khi nhào trộn. Các vật liệu ép đùn

được phép nhào trộn trong thời gian 30 phút. Amoni paravonframat (APT) được bổ sung vào axit clohydric (HCl) để tạo ra 2% mol APT trong HCl dung dịch. Hỗn hợp này được khuấy kỹ trong thời gian 1 giờ để đảm bảo hòa tan tốt APT trong HCl. Sau đó, các vật liệu ép đùn đã được tắm nước được tắm dung dịch APT/HCl với lượng đủ để đạt đến độ ẩm ban đầu (nghĩa là lấp đầy toàn bộ dung tích kẽ rỗng). Sau đó, hỗn hợp chất xúc tác cuối cùng được sấy khô trong chân không đến khi mức hao hụt khi sấy khô nhỏ hơn 2%. Tùy theo phần trăm khối lượng danh nghĩa yêu cầu đối với mẫu xúc tác, quy trình tắm này được lặp lại. Sau bước tắm và làm khô cuối cùng, mẫu xúc tác được xác định tính chất bằng cách sử dụng nhiễu xạ tia X (để xác định các pha tinh thể) và/hoặc huỳnh quang tia X (để xác định lượng WO_3).

Các phương pháp đo nhiễu xạ tia X được thực hiện bằng hệ thống nhiễu xạ PANalytical MPD X'Pert Pro. Bức xạ $\text{CuK}\alpha$ được sử dụng trong phân tích này với máy phát sóng được điều chỉnh ở 45kV và 40mA. Quang tinh có khe phân nhánh rộng $1/4^\circ$, khe bằng lá kim loại mỏng rộng 0,04 radian, màn chắn dày 15mm, các khe ngăn tán xạ rộng $1/2^\circ$, mẫu, khe bằng lá kim loại mỏng rộng 0,04 radian, bộ lọc Ni, và bộ đo độ nhạy vị trí X'Celerator. Đầu tiên, các mẫu nhiễu xạ tia X được chuẩn bị bằng cách nghiền bằng cối và chày và sau đó treo mẫu bên trong giá đỡ tròn. Thu thập dữ liệu từ giá đỡ tròn được che một khoảng từ 10° đến 70° 2θ bằng cách sử dụng bước quét với cỡ bước 2θ là $0,033^\circ$ và thời gian đếm là 120 giây mỗi bước.

Các phương pháp đo huỳnh quang tia X được thực hiện bằng PANalytical PW2400. Đầu tiên, các mẫu này được nung ở 500°C . Sau khi làm nguội, 3,0 gam được nghiền với 2,0 gam chất kết dính xenluloza đến ~ 10 micron bằng cách sử dụng máy nghiền mịn. Hỗn hợp mẫu - chất kết dính được chuyển sang cốc nhôm và nén ở áp suất 30000 psi (207MPa) để tạo ra viên, mà được phân tích đối với W bằng quang phổ kế XRF bằng cách sử dụng đường W La với tinh thể LiF.

Các mẫu nhiễu xạ tia X của các hỗn hợp chất xúc tác thu được đối với chất xúc tác này sau một, ba và sáu lần tắm, và thể hiện trên Hình 1. Khi xem mẫu nhiễu xạ tia X, có đỉnh ở trị số hai theta khoảng $16 \pm 0,5^\circ$ và đỉnh ở trị số hai theta khoảng $26 \pm 0,5^\circ$. Các đỉnh này được cho là tương ứng với sự có mặt của vonfram oxit hydrat. Do đó, theo một hoặc nhiều phương án thực hiện sáng chế, hỗn hợp chất xúc tác chứa vonfram oxit hydrat, và hỗn hợp chất xúc tác có thể có đỉnh ở trị số hai theta khoảng $16 \pm 0,5^\circ$ và/hoặc đỉnh ở trị số hai theta khoảng $26 \pm 0,5^\circ$. Theo các phương án thực hiện khác

nhau, mẫu nhiều xạ tia X của hỗn hợp chất xúc tác có thể còn có các đỉnh bổ sung. Các đỉnh này còn có thể có sự thay đổi ở ± 1 , $\pm 0,75 \pm 0,5$, $\pm 0,3$, $\pm 0,2$ hoặc $\pm 0,1$ độ.

Hơn thế nữa, theo một số phương án thực hiện sáng chế, hỗn hợp chất xúc tác có mẫu nhiều xạ tia X như được thể hiện trên Hình 1. Thuật ngữ "có mẫu nhiều xạ tia X như được thể hiện trên Hình 1" có nghĩa là ít nhất một đỉnh trong số các đỉnh của hỗn hợp chất xúc tác liên quan gần như chồng lên ít nhất một đỉnh như được thể hiện trên Hình 1. Ít nhất một đỉnh có thể là mẫu nhiều xạ tia X được thể hiện đối với hỗn hợp chất xúc tác 6 lần tẩm, hỗn hợp chất xúc tác 3 lần tẩm hoặc hỗn hợp chất xúc tác 1 lần tẩm. Tuy nhiên, một vài sự thay đổi về các vị trí và cường độ đỉnh là có thể xảy ra tùy theo kỹ thuật nhiều xạ tia X. Hỗn hợp chất xúc tác liên quan không nhất thiết phải có toàn bộ các đỉnh như được thể hiện trên Hình 1, hoặc hỗn hợp chất xúc tác cũng không nhất thiết chỉ có các đỉnh được thể hiện trên Hình 1. Tuy nhiên, theo một hoặc nhiều phương án thực hiện sáng chế, hỗn hợp chất xúc tác theo một hoặc nhiều khía cạnh của sáng chế có một, hai, ba, bốn, năm hoặc toàn bộ đỉnh được thể hiện trên Hình 1. Theo một số phương án thực hiện sáng chế, hỗn hợp chất xúc tác có mẫu nhiều xạ tia X được thể hiện trên Hình 1 như được thể hiện đối với hỗn hợp chất xúc tác 6 lần tẩm, hỗn hợp chất xúc tác 3 lần tẩm hoặc hỗn hợp chất xúc tác 1 lần tẩm.

Sau đó, mỗi hỗn hợp chất xúc tác sản xuất được như trên được nung ở 500°C trong thời gian khoảng 2 giờ. Một lần nữa lại thu được mẫu nhiều xạ tia X của mỗi hỗn hợp chất xúc tác, và được thể hiện trên Hình 2. Như có thể thấy được trên hình vẽ này, các đỉnh thay đổi từ các chất liệu trước khi nung. Cần phải thấy rằng các đỉnh được thể hiện trên Hình 2 tương ứng với vonfram oxit. Bảng 1 sau thể hiện lượng vonfram oxit sau một, ba và sáu lần tẩm, như đo được nhờ huỳnh quang tia X.

Bảng 1: Lượng WO_3

Chất liệu số	Số lần tẩm	XRF – % khối lượng WO_3
1A	1	1,0%
1B	3	2,4%
1C	6	4,4%

Như có thể thấy được trong Bảng 1, hỗn hợp chất xúc tác với một lần tẩm (chất liệu hỗn hợp 1A) chứa 1,0% khối lượng WO_3 , chất liệu hỗn hợp với ba lần tẩm (chất liệu

hỗn hợp 1B) chứa 2,4% khối lượng WO_3 , và chất liệu hỗn hợp với sáu lần tắm (chất liệu hỗn hợp 1C) chứa 4,4% khối lượng WO_3 .

Sau đó, hỗn hợp chất xúc tác 1A được cắt ngang, mà được thể hiện trên Hình 4. Các vùng màu sẫm của hạt thể hiện ở đó là nền xúc tác dạng vỏ trứng, và do đó thể hiện sự có mặt của vonfram oxit. Các vùng màu sáng thể hiện các vùng của silic oxit không có vonfram oxit. Như có thể thấy được trên Hình 4, hỗn hợp chất xúc tác có vonfram oxit trên các vùng ngoài của hạt, khiến cho chất liệu này dễ dàng có được trong khi phản ứng hóa học.

Ví dụ C1

Hỗn hợp chất xúc tác được sản xuất dựa trên công bố đơn quốc tế WO 02/100535, mà được đưa vào đây bằng cách viện dẫn. Hỗn hợp chất xúc tác có đặc điểm là hạt silic oxit độ tinh khiết cao được tắm amoni metatungstat. Hỗn hợp chất xúc tác cuối cùng chứa khoảng 8,1% khối lượng WO_3 và 0,1% khối lượng kali. Ví dụ, C1 được xem là chất liệu so sánh do chất xúc tác vonfram oxit không chứa nền xúc tác dạng vỏ trứng.

Ví dụ C2

Hỗn hợp chất xúc tác so sánh được sản xuất bằng cách sử dụng cùng nền như trong Ví dụ 1, nhưng vonfram oxit được nạp bằng cách áp dụng các phương pháp thông thường, cách khác được biết là tắm đến độ ẩm ban đầu. Dung dịch chứa 0,06% mol amoni metatungstat trong nước đã khử ion được trộn trong thời gian 30 phút bằng cách sử dụng thanh khuấy từ. Sau đó, dung dịch này được phun lên trên các vật liệu ép đùn silic oxit lấp đầy 90% dung tích kẽ rỗng trong khi khuấy. Sau khi hoàn thành việc bổ sung dung dịch này, hỗn hợp chất xúc tác được làm khô trong chân không và trong khi nhào trộn ở 120°C đến khi mức hao hụt khi sấy khô $<2\%$. Hỗn hợp chất xúc tác cuối cùng chứa 7,7% khối lượng WO_3 . Ví dụ C2 được xem là chất liệu so sánh do chất xúc tác vonfram oxit không chứa nền xúc tác dạng vỏ trứng.

Ví dụ 2

Có thể đo được hoạt tính của các hỗn hợp chất xúc tác chứa 1% khối lượng và 4,4% khối lượng WO_3 từ Ví dụ 1, cũng như các hỗn hợp chất xúc tác so sánh từ Ví dụ C1 và Ví dụ C2. Các điều kiện của phản ứng được thể hiện dưới đây trong Bảng 2.

Bảng 2: Các điều kiện phản ứng

WHSV=20 giờ ⁻¹
300°C; 400 psig (2,76MPa)
Các cỡ hạt toàn bộ 4g
Tỷ lệ cấp etylen so với 1-Buten là 1,8
Tàng hỗn hợp với 3 phần tính theo khối lượng của MgO và 1 phần tính theo khối lượng của WO ₃ /silic oxit

Hiệu suất và tính chọn lọc propylen của bốn mẫu được thể hiện trên Hình 3 là cả hiệu suất liên quan đến gam của toàn bộ hỗn hợp chất xúc tác, và gam của mỗi vonfram. Như thấy được trên hình vẽ này, Ví dụ 1A thể hiện 73% hoạt tính của hỗn hợp chất xúc tác C1 đối với sản phẩm C₃H₆ cho mỗi gam của toàn bộ hỗn hợp chất xúc tác, nhưng ít hơn nhiều vonfram oxit. Có các kết quả tương tự liên quan đến C2. Do đó, hiệu suất propylen cho mỗi lượng vonfram oxit gần như theo độ lớn cao hơn theo Ví dụ 2. Khi nhìn trên hình vẽ này, Ví dụ 1C thể hiện đương lượng hoạt tính của hỗn hợp chất xúc tác C1 đối với sản phẩm C₃H₆ cho mỗi gam của toàn bộ hỗn hợp chất xúc tác. Điều này đạt được với ~54% WO₃, thể hiện việc sử dụng WO₃ với lượng lớn hơn đáng kể. Hơn thế nữa, Ví dụ 1A và Ví dụ 1C thể hiện mức độ chọn lọc tương đương với C1 và C2.

Như nêu trên, cần phải thấy rằng các hỗn hợp chất xúc tác có đặc tính lớp xúc tác của lớp dạng vỏ trứng có thể tăng tính có lợi của vonfram trong khi phản ứng. Kết quả là, có thể đạt được hiệu suất cao hơn với ít hỗn hợp chất xúc tác như được thể hiện trong Ví dụ 1A và Ví dụ 1C.

Trong toàn bộ bản mô tả này, khi đề cập theo “một phương án thực hiện sáng chế”, “các phương án thực hiện nhất định”, “một hoặc nhiều phương án” hoặc “phương án thực hiện” có nghĩa là dấu hiệu riêng biệt, cấu trúc, nguyên liệu, hoặc đặc tính được mô tả liên quan đến phương án thực hiện bao gồm trong ít nhất một phương án thực hiện của sáng chế. Do đó, sự xuất hiện của các thuật ngữ như “theo một hoặc nhiều phương án thực hiện sáng chế”, “theo các phương án nhất định”, “theo một phương án thực hiện sáng chế” hoặc “theo phương án thực hiện” ở các vị trí khác nhau trong toàn bộ bản mô tả này không nhất thiết phải đề cập đến cùng một phương án của sáng chế. Hơn thế nữa,

các dấu hiệu, cấu trúc, nguyên liệu, hoặc đặc tính riêng biệt có thể được kết hợp theo cách thích hợp bất kỳ theo một hoặc nhiều phương án thực hiện.

Mặc dù sáng chế đã được bộc lộ trong bản mô tả này bằng cách đề cập đến các phương án thực hiện cụ thể, song cần phải hiểu rằng các phương án này chỉ nhằm mục đích minh họa nguyên lý và ứng dụng của sáng chế. Chuyên gia trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này biết rằng các cải biến và biến đổi khác nhau có thể được tạo ra với phương pháp và thiết bị theo sáng chế mà không vượt quá ý tưởng và phạm vi bảo hộ của sáng chế. Do đó, dự định rằng sáng chế bao gồm các cải biến và biến đổi mà nằm trong phạm vi các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo và các phương án tương đương của chúng.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Hỗn hợp chất xúc tác để làm phản ứng các olefin trong phản ứng trao đổi, hỗn hợp chất xúc tác này bao gồm:

nền trợ chứa ít nhất 90% khối lượng silic oxit;

lớp dạng vỏ trứng trên nền chứa 0,25 đến 10% khối lượng vonfram ở dạng vonfram oxit hoặc vonfram oxit hydrat, tính theo tổng khối lượng hỗn hợp chất xúc tác, trong đó lớp dạng vỏ trứng này có độ dày trung bình từ 20 đến 500 micromet và vonfram oxit hoặc vonfram oxit hydrat có kích thước tinh thể trung bình nhỏ hơn hoặc bằng 1 micron.

2. Hỗn hợp chất xúc tác theo điểm 1, trong đó hỗn hợp chất xúc tác này có mẫu nhiễu xạ tia X ($\text{CuK}\alpha$) bao gồm một đỉnh ở trị số hai theta bằng $16 \pm 0,5$ độ.

3. Hỗn hợp chất xúc tác theo điểm 1, trong đó hỗn hợp chất xúc tác này có mẫu nhiễu xạ tia X ($\text{CuK}\alpha$) bao gồm một đỉnh ở trị số hai theta bằng $26 \pm 0,5$ độ.

4. Hỗn hợp chất xúc tác theo điểm 1, trong đó hỗn hợp chất xúc tác này có mẫu nhiễu xạ tia X gồm các đỉnh ở trị số hai theta bằng $16,57 \pm 0,5$, $25,70 \pm 0,5$, $34,22 \pm 0,5$, và $49,72 \pm 0,5$ độ.

5. Hỗn hợp chất xúc tác theo điểm 1, trong đó lớp dạng vỏ trứng này có độ dày trung bình từ 20 đến 500 micromet.

6. Phương pháp sản xuất hỗn hợp chất xúc tác để làm phản ứng các olefin trong phản ứng trao đổi, phương pháp này bao gồm các bước:

tạo ra nền trợ chứa ít nhất 90% silic oxit;

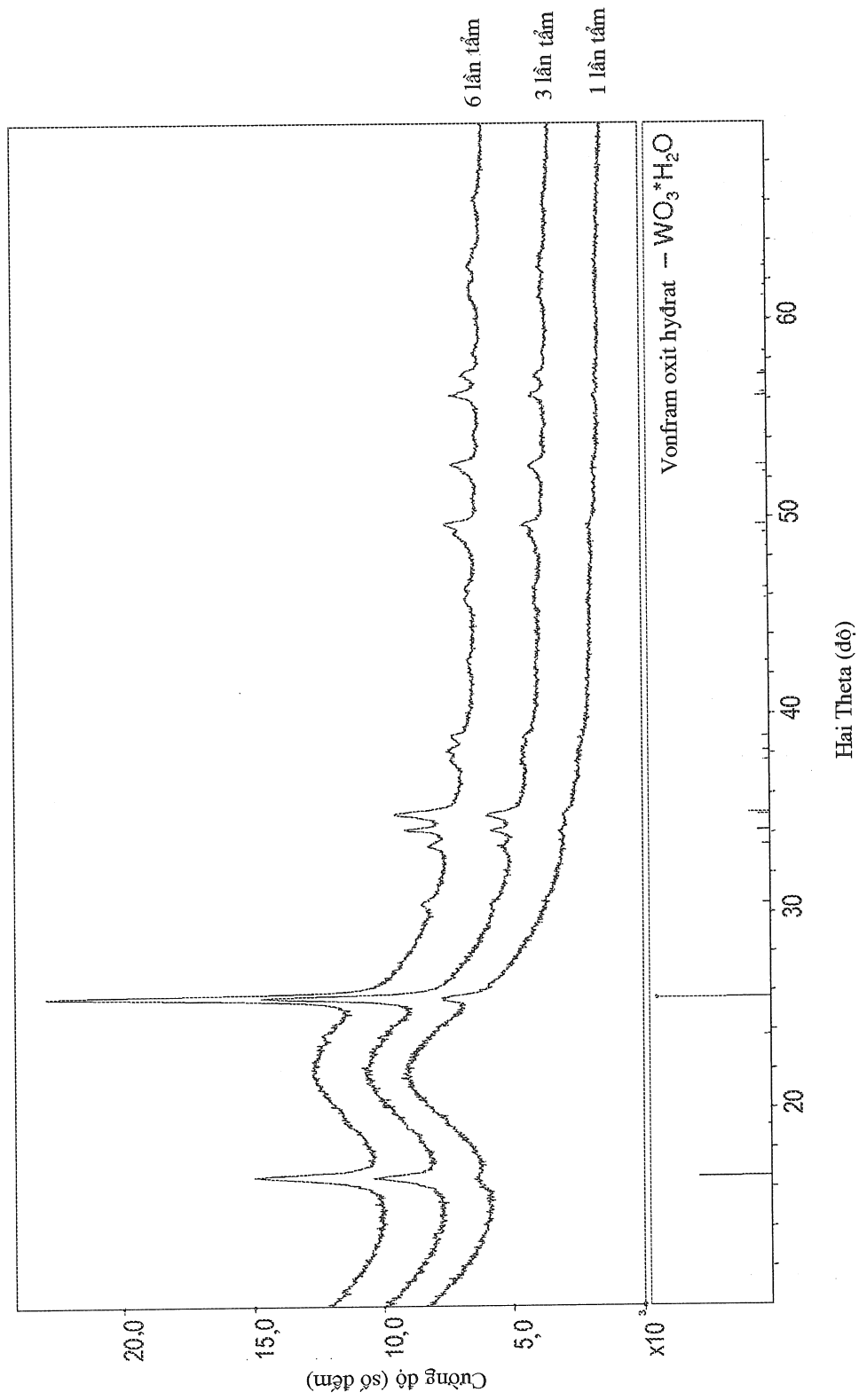
tắm nền này với nước; và

tắm nền này với dung dịch chứa amoni paravonframat và axit clohydric để tạo ra hỗn hợp chất xúc tác gồm silic oxit và vonfram oxit hydrat; và

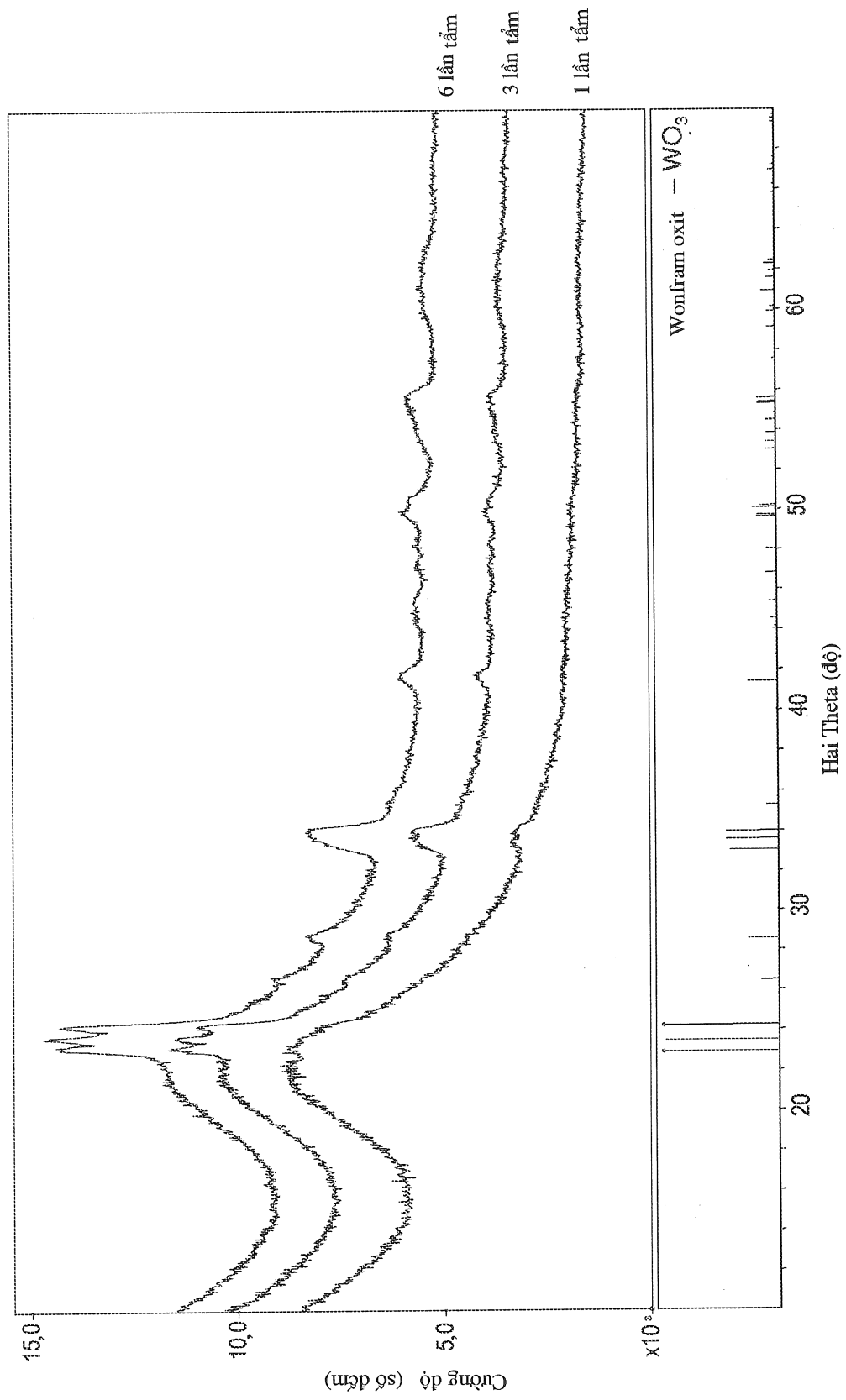
trong đó vonfram oxit hoặc vonfram oxit hydrat có kích thước tinh thể trung bình nhỏ hơn hoặc bằng 1 micron.

7. Phương pháp theo điểm 6, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước làm khô hỗn hợp chất xúc tác và nung hỗn hợp chất xúc tác này ở nhiệt độ từ 150°C đến 550°C để tạo ra hỗn hợp chất xúc tác gồm silic oxit và vonfram oxit.

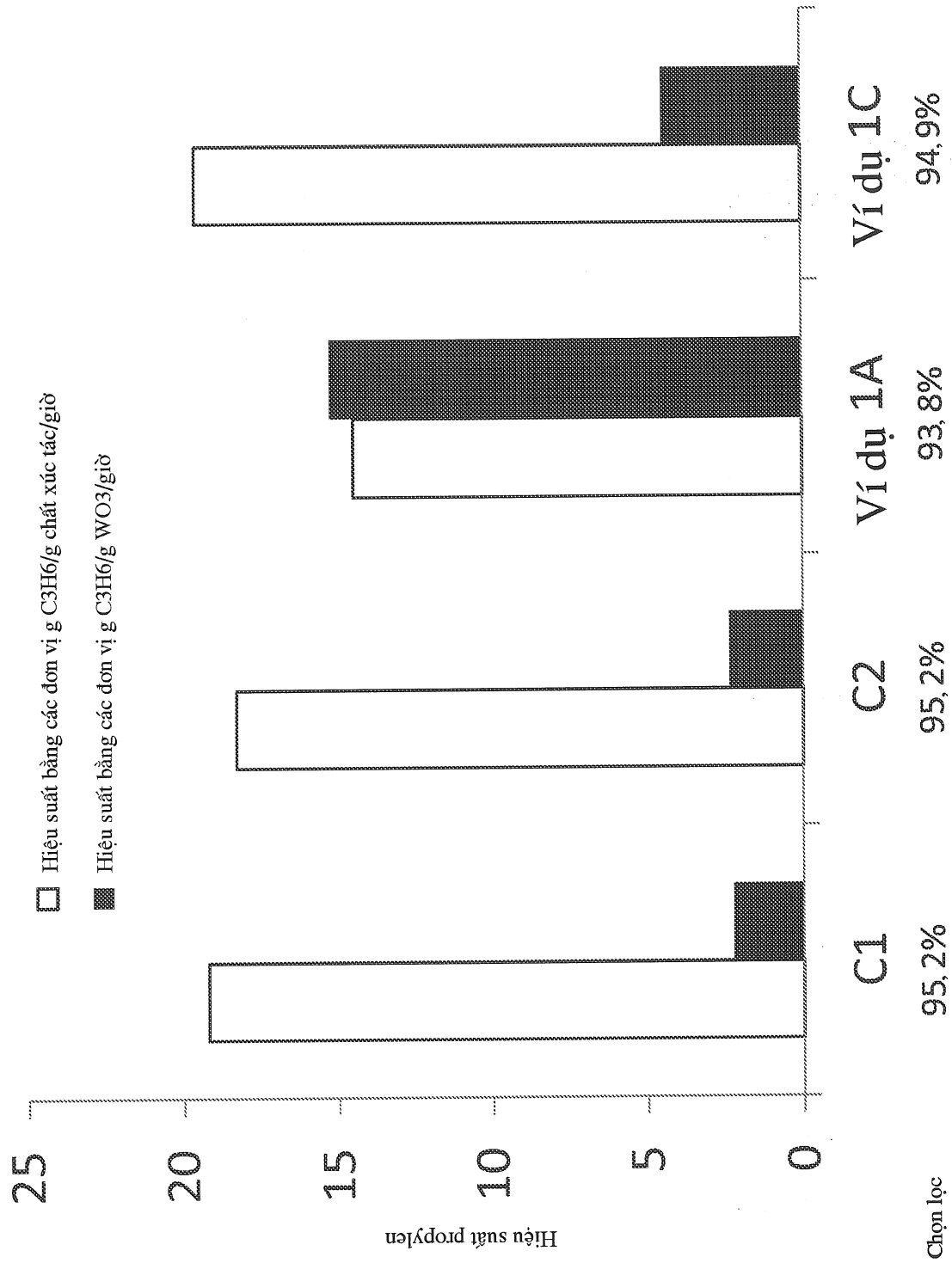
8. Phương pháp theo điểm 6, trong đó hỗn hợp chất xúc tác này chứa từ 0,25 đến 10% khối lượng vonfram oxit hydrat.
9. Phương pháp theo điểm 6, trong đó nền được tắm bằng cách phun nước lên nền này.
10. Phương pháp theo điểm 6, trong đó dung dịch chứa amoni paravonframat và axit clohydric được tắm bằng cách phun dung dịch này lên nền.
11. Phương pháp theo điểm 7, trong đó tỷ lệ phân tử giữa amoni paravonframat với axit clohydric trong dung dịch là nhỏ hơn 1:50.
12. Phương pháp làm phản ứng các olefin trong phản ứng trao đổi, phương pháp này bao gồm bước cho dòng chứa các olefin tiếp xúc với hỗn hợp chất xúc tác theo điểm 1.
13. Phương pháp làm phản ứng các olefin trong phản ứng trao đổi, phương pháp này bao gồm bước cho dòng chứa các olefin tiếp xúc với hỗn hợp chất xúc tác thu được bằng phương pháp theo điểm 7.
14. Hỗn hợp chất xúc tác theo điểm 4, trong đó mẫu nhiễu xạ tia X còn gồm các đỉnh ở các giá trị hai theta bằng $33,39 \pm 0,5$, $37,70 \pm 0,5$, $38,16 \pm 0,5$, $49,13 \pm 0,5$, $52,74 \pm 0,5$, $56,21 \pm 0,5$, và $57,19 \pm 0,5$.



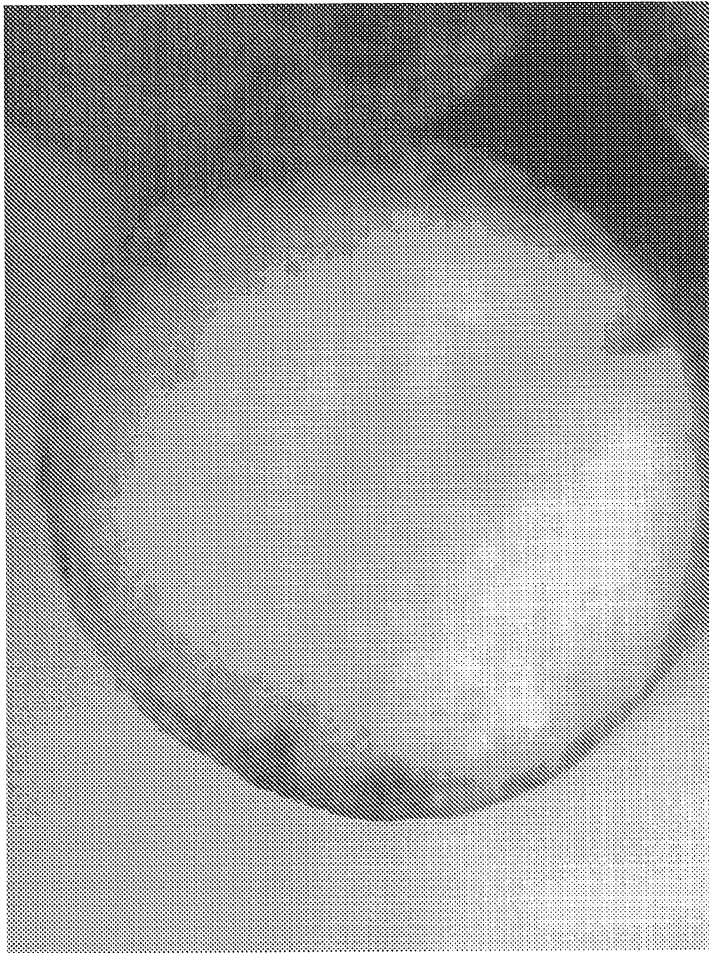
Hình 1



Hình 2



Hình 3



Hình 4