



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

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11) CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ



1-0028487

(51)⁸ C07C 5/333; C07C 11/167; B01J 23/62; (13) B
C07B 61/00

-
- (21) 1-2017-04064 (22) 18/03/2016
(86) PCT/JP2016/058773 18/03/2016 (87) WO 2016/152796 A1 29/09/2016
(30) 2015-064163 26/03/2015 JP
(45) 25/06/2021 399 (43) 25/12/2017 357A
(73) 1. JXTG Nippon Oil & Energy Corporation (JP)
1-2, Otemachi 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8162 Japan
2. National University Corporation Saitama University (JP)
255, Shimo-okubo, Sakura-ku, Saitama-shi, Saitama 338-8570 Japan
(72) KUROKAWA Hideki (JP); ICHIJO Tatsuya (JP); KIMURA Nobuhiro (JP).
(74) Công ty TNHH một thành viên Sở hữu trí tuệ VCCI (VCCI-IP CO.,LTD)
-

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT DIEN LIÊN HỢP

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất dien liên hợp bao gồm bước cho khí nguyên liệu thô chứa olefin tiếp xúc với chất xúc tác khử hydro để thu được khí thành phẩm chứa dien liên hợp. Trong phương pháp sản xuất này, chất xúc tác khử hydro chứa Al, nguyên tố kim loại nhóm 14, và Pt, và hàm lượng của nguyên tố kim loại nhóm 14 tính theo oxit trong chất xúc tác khử hydro là 9% khối lượng hoặc nhiều hơn và 50% khối lượng hoặc ít hơn tính theo tổng khối lượng của chất xúc tác khử hydro.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất dien liên hợp.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Sự gia tăng nhu cầu dien liên hợp bao gồm butadien làm nguyên liệu thô dùng cho cao su tổng hợp, hoặc tương tự được dự tính do sự cơ giới hóa mà trọng tâm là ở châu Á trong những năm gần đây. Ví dụ, phương pháp cho n-butan tham gia phản ứng khử hydro trực tiếp bằng cách sử dụng chất xúc tác khử hydro để sản xuất dien liên hợp (tài liệu sáng chế 1) và phương pháp cho n-buten tham gia phản ứng oxy hóa khử hydro để sản xuất dien liên hợp (tài liệu sáng chế 2 đến 4) đã được biết đến là phương pháp sản xuất dien liên hợp.

Danh mục tài liệu

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản chưa thẩm định số 2014-205135

Tài liệu sáng chế 2: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản chưa thẩm định số S57-140730

Tài liệu sáng chế 3: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản chưa thẩm định số S60-1139

Tài liệu sáng chế 4: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản chưa qua thẩm định số 2003-220335

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề kỹ thuật

Cùng với sự gia tăng nhu cầu về các dien liên hợp, cần phát triển các phương pháp sản xuất dien liên hợp, phương pháp có các đặc điểm khác nhau như các đặc tính yêu cầu, chi phí vận hành, và hiệu suất phản ứng của thiết bị sản xuất.

Mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp sản xuất dien liên hợp mà ít làm thoái biến chất xúc tác và có thể sản xuất hiệu quả dien liên hợp từ

olefin làm phương pháp sản xuất dien liên hợp mới.

Cách thức giải quyết vấn đề

Các tác giả sáng chế đã nhận thấy rằng chất xúc tác khử hydro cụ thể thể hiện hoạt tính khử hydro vượt trội trong phản ứng khử hydro của olefin và có thể duy trì hoạt tính khử hydro cao trong một khoảng thời gian dài, và do đó sáng chế được hoàn thành.

Theo đó, phương pháp sản xuất dien liên hợp theo một khía cạnh của sáng chế bao gồm bước cho khí nguyên liệu thô chứa olefin tiếp xúc với chất xúc tác khử hydro để thu được khí thành phẩm chứa dien liên hợp. Trong phương pháp sản xuất, chất xúc tác khử hydro chứa Al, nguyên tố kim loại nhóm 14, và Pt, và hàm lượng của nguyên tố kim loại nhóm 14 tính theo oxit trong chất xúc tác khử hydro là 9% khối lượng hoặc nhiều hơn và 50% khối lượng hoặc ít hơn tính theo tổng khối lượng của chất xúc tác khử hydro. Theo phương pháp sản xuất, sự thoái biến chất xúc tác được ngăn chặn hoàn toàn, và dien liên hợp có thể được sản xuất một cách hiệu quả từ olefin.

Theo một khía cạnh, hàm lượng của nguyên tố kim loại nhóm 14 tính theo oxit trong chất xúc tác khử hydro có thể là 11% khối lượng hoặc nhiều hơn, hoặc 15% khối lượng hoặc nhiều hơn tính theo tổng khối lượng của chất xúc tác khử hydro. Trong trường hợp này, sự thoái biến chất xúc tác được ngăn lại một cách đáng kể.

Theo một khía cạnh nữa, nguyên tố kim loại nhóm 14 có thể là Sn. Trong trường hợp này, hiệu quả nêu trên được thể hiện đáng kể hơn nhiều.

Theo một khía cạnh khác nữa, chất xúc tác khử hydro có thể là chất xúc tác có nguyên tố kim loại nhóm 14 và Pt mà được mang trên chất mang chứa Al. Bằng cách sử dụng chất xúc tác, dien liên hợp có thể thu được một cách hiệu quả.

Theo một khía cạnh khác, olefin có thể là olefin có từ 4 đến 10 nguyên tử cacbon.

Theo một khía cạnh, olefin và dien liên hợp có thể lần lượt là buten và

butadien. Phương pháp sản xuất có thể được áp dụng một cách đặc biệt thích hợp làm phương pháp sản xuất butadien.

Hiệu quả của sáng chế

Sáng chế có thể tạo ra phương pháp sản xuất dien liên hợp mà có sự thoái biến chất xúc tác ít hơn và có thể sản xuất một cách hiệu quả dien liên hợp từ olefin làm quy trình sản xuất dien liên hợp mới.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sau đây, một phương án thích hợp của sáng chế sẽ được mô tả. Tuy nhiên, sáng chế không bị giới hạn ở phương án sau đây.

Phương pháp sản xuất theo phương án của sáng chế bao gồm bước cho khí nguyên liệu thô chứa olefin tiếp xúc với chất xúc tác khử hydro để thu được khí thành phẩm chứa dien liên hợp. Trong phương pháp sản xuất, chất xúc tác khử hydro chứa nhôm (Al), nguyên tố kim loại nhóm 14, và platin (Pt), và hàm lượng của nguyên tố kim loại nhóm 14 tính theo oxit trong chất xúc tác khử hydro là 9% khối lượng hoặc nhiều hơn và 50% khối lượng hoặc ít hơn tính theo tổng khối lượng của chất xúc tác khử hydro.

Theo phương pháp sản xuất theo phương án của sáng chế, sự thoái biến chất xúc tác được ngăn chặn hoàn toàn, và dien liên hợp có thể được sản xuất một cách hiệu quả từ olefin. Tức là, trong phương pháp sản xuất theo phương án của sáng chế, sự thoái biến chất xúc tác được ngăn chặn, vì vậy, tần suất thay thế hoặc tái tạo chất xúc tác có thể được làm giảm. Trong phương pháp sản xuất theo phương án của sáng chế, tỷ lệ chuyển hóa của olefin trong phản ứng khử hydro là cao, và tỷ lệ chọn lọc của dien liên hợp là cao, vì vậy dien liên hợp có thể thu được với hiệu suất thuận lợi.

Trong bản mô tả này, tỷ lệ chuyển hóa của olefin, tỷ lệ chọn lọc của dien liên hợp, và hiệu suất của dien liên hợp được xác định bằng các công thức (1), (2) và (3) sau đây.

$$r_c = \{1 - (m_1/m_0)\} \times 100 \quad (1)$$

$$r_s = \{m_2/(m_0 - m_1)\} \times 100 \quad (2)$$

$$r_Y = (m_2/m_0) \times 100 \quad (3)$$

r_C trong công thức (1) là tỷ lệ chuyển hóa của olefin. m_0 là số lượng mol của olefin có trong khí nguyên liệu thô. m_1 là số lượng mol của olefin còn duy trì trong khí thành phẩm.

r_S trong công thức (2) là tỷ lệ chọn lọc (%) của dien liên hợp. m_2 là số lượng mol của dien liên hợp có trong vật liệu thành phẩm (khí thành phẩm).

r_Y trong công thức (3) là hiệu suất (%) của dien liên hợp.

Trong phương pháp sản xuất theo phương án của sáng chế, nguyên nhân kìm hãm sự thoái biến trong chất xúc tác khử hydro và nguyên nhân chất xúc tác khử hydro có hoạt tính khử hydro vượt trội không cần phải làm rõ, tuy nhiên, các tác giả sáng chế giải thích như sau. Đó là, xét thấy rằng điểm axit bắt nguồn từ Al được bao phủ bởi oxit của nguyên tố kim loại nhóm 14, mà gây ra sự giảm tính chất axit, nhờ đó ngăn chặn các phản ứng phụ như phản ứng crackinh và phản ứng polyme hóa của olefin. Xem xét thấy các hạt kim loại kép dạng nguyên tố kim loại nhóm 14 và Pt để pha loãng các nguyên tử Pt trong các hạt, sao cho ngăn chặn được phản ứng cắt của liên kết C-C gây ra bởi các nguyên tử Pt hoạt động trên một phân tử của olefin ở nhiều điểm chặn.

Trong phương pháp sản xuất theo phương án của sáng chế, khí nguyên liệu thô chứa olefin. Số lượng nguyên tử cacbon của olefin có thể giống với số lượng nguyên tử cacbon của dien liên hợp dự kiến. Đó là, olefin có thể là hợp chất hydrocacbon thu được nếu một trong các liên kết đôi mà có mặt trong dien liên hợp được giả định là vật liệu sản phẩm được hydro hóa. Số lượng nguyên tử cacbon của olefin ví dụ có thể là từ 4 đến 10 hoặc 4 đến 6.

Olefin ví dụ có thể là dạng chuỗi hoặc vòng. Olefin dạng chuỗi có thể là ít nhất một loại được chọn từ nhóm, ví dụ, bao gồm buten, penten, hexen, hepten, octen, nonen, và dexten. Olefin dạng chuỗi có thể là mạch thẳng hoặc nhánh. Olefin mạch thẳng có thể là ít nhất một loại được chọn từ nhóm ví dụ bao gồm n-buten, n-penten, n-hexen, n-hepten, n-octen, n-nonen, và n-dexten. Olefin mạch nhánh có thể là ít nhất một loại được chọn từ nhóm bao gồm

isopenten, 2-metylpenten, 3-metylpenten, 2,3-dimetylpenten, isohepten, isoocten, isononen và isodexen chẳng hạn. Khí nguyên liệu thô có thể chứa riêng olefin hoặc hỗn hợp hai hoặc nhiều loại.

Trong khí nguyên liệu thô, áp suất cục bộ của olefin có thể là 1,0 MPa hoặc nhỏ hơn, 0,1 MPa hoặc nhỏ hơn, hoặc 0,01 MPa hoặc nhỏ hơn. Bằng cách làm giảm áp suất cục bộ của olefin của khí nguyên liệu thô, tỷ lệ chuyển hóa của olefin có thể được cải thiện hơn nữa.

Áp suất cục bộ của olefin trong khí nguyên liệu thô tốt hơn là bằng 0,001 MPa hoặc lớn hơn, và tốt hơn nữa là bằng 0,005 MPa hoặc lớn hơn từ quan điểm làm giảm kích cỡ lò phản ứng theo lưu lượng dòng nguyên liệu thô.

Khí nguyên liệu thô có thể còn chứa khí trơ như nitơ hoặc argon, và có thể còn chứa hơi nước.

Nếu khí nguyên liệu thô chứa hơi nước thì hàm lượng hơi nước tốt hơn là gấp 1,0 lần mol hoặc lớn hơn, và tốt hơn là 1,5 lần mol hoặc lớn hơn so với olefin. Bằng cách kết hợp hơi nước trong khí nguyên liệu thô, sự thoái biến trong hoạt tính của chất xúc tác có thể được ngăn chặn một cách đáng kể. Hàm lượng của hơi nước có thể là gấp 50 lần mol hoặc ít hơn, và tốt hơn là gấp 10 lần mol hoặc ít hơn so với olefin.

Khí nguyên liệu thô có thể còn chứa các thành phần khác như hydro, oxy, cacbon monoxit, cacbon dioxit, alkan và dien ngoài các thành phần nêu trên.

Trong phương pháp sản xuất theo phương án của sáng chế, khí thành phẩm chứa dien liên hợp. Các ví dụ về dien liên hợp thu được bằng phương pháp sản xuất theo phương án của sáng chế bao gồm 1,3-butadien, 1,3-pentadien, isopren, 1,3-hexadien, 1,3-heptadien, 1,3-octadien, 1,3-nonadien và 1,3-decadien.

Phương pháp sản xuất theo phương án của sáng chế có thể được sử dụng một cách đặc biệt thích hợp làm phương pháp sử dụng khí nguyên liệu thô chứa buten làm olefin trong các loại nêu trên, tức là phương pháp sản xuất

1,3-butadien. Buten được sử dụng để sản xuất 1,3-butadien có thể là 1-buten hoặc 2-buten. Buten có thể là hỗn hợp của 1-buten và 2-buten. 2-buten có thể là một hoặc cả hai cis-2-buten và trans-2-buten.

Trong phương pháp sản xuất theo phương án của sáng chế, khí thành phẩm chứa dien liên hợp thu được bằng cách cho khí nguyên liệu thô tiếp xúc với chất xúc tác khử hydro để tạo ra phản ứng khử hydro của olefin.

Theo phương án của sáng chế, chất xúc tác khử hydro chứa Al, nguyên tố kim loại nhóm 14 và Pt. Trong bản mô tả này, nguyên tố kim loại nhóm 14 có nghĩa là nguyên tố kim loại thuộc nhóm 14 trong bảng tuần hoàn các nguyên tố dạng bảng dài được định nghĩa bởi International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Nguyên tố kim loại nhóm 14 có thể là ít nhất một loại được chọn từ nhóm bao gồm thiếc (Sn) và chì (Pb) chẳng hạn.

Trong chất xúc tác khử hydro, Al, nguyên tố kim loại nhóm 14, và Pt có thể có mặt ở dạng oxit đơn, có thể có mặt ở dạng oxit phức với kim loại khác, hoặc có thể có mặt ở dạng muối kim loại hoặc kim loại thể đơn.

Trong chất xúc tác khử hydro, hàm lượng C_1 của Al tính theo oxit có thể là 30% khối lượng hoặc lớn hơn, hoặc 50% khối lượng hoặc lớn hơn tính theo tổng khối lượng của chất xúc tác khử hydro. Hàm lượng C_1 có thể là 90% khối lượng hoặc ít hơn.

Trong chất xúc tác khử hydro, hàm lượng C_2 của nguyên tố kim loại nhóm 14 tính theo oxit là 9% khối lượng hoặc lớn hơn và 50% khối lượng hoặc nhỏ hơn tính theo tổng khối lượng của chất xúc tác khử hydro. Nếu hàm lượng C_2 là nhỏ hơn 9% khối lượng thì có xu hướng khó thu được hiệu quả ngăn sự thoái biến chất xúc tác. Nếu hàm lượng C_2 là lớn hơn 50% khối lượng thì sự tiếp xúc của điểm hoạt tính Pt giảm tương đối, vì vậy có xu hướng khó đạt được hoạt tính khử hydro đầy đủ.

Hàm lượng C_2 trong chất xúc tác khử hydro tốt hơn là 11% khối lượng hoặc lớn hơn, và tốt hơn nữa là 13% khối lượng hoặc lớn hơn, hoặc có thể là 15% khối lượng hoặc lớn hơn, hoặc 18% khối lượng hoặc nhỏ hơn, tính theo

tổng khối lượng của chất xúc tác khử hydro. Bằng cách sử dụng chất xúc tác khử hydro của hàm lượng C_2 , sự thoái biến chất xúc tác có xu hướng được ngăn chặn đáng kể.

Hàm lượng C_2 trong chất xúc tác khử hydro tốt hơn là 40% khối lượng hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là 30% khối lượng hoặc nhỏ hơn, tính theo tổng khối lượng của chất xúc tác khử hydro. Trong chất xúc tác khử hydro có hàm lượng C_2 , sự tiếp xúc của điểm hoạt tính của Pt hơi tăng, vì vậy có xu hướng thu được hoạt tính khử hydro cao hơn.

Trong chất xúc tác khử hydro, hàm lượng C_3 của Pt (hàm lượng so với các nguyên tử Pt) tốt hơn là 0,05% khối lượng hoặc lớn hơn, và tốt hơn nữa là 0,2% khối lượng hoặc lớn hơn, tính theo tổng khối lượng của chất xúc tác khử hydro. Trong chất xúc tác khử hydro, lượng platin trên lượng chất xúc tác được gia tăng, vì vậy kích cỡ của lò phản ứng có thể được giảm.

Hàm lượng C_3 trong chất xúc tác khử hydro tốt hơn là 5,0% khối lượng hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là 3,0% khối lượng hoặc nhỏ hơn, tính theo tổng khối lượng của chất xúc tác khử hydro. Trong chất xúc tác khử hydro như vậy, các hạt Pt được tạo thành trên chất xúc tác có kích cỡ phù hợp với phản ứng khử hydro, để tăng diện tích bề mặt của platin trên trọng lượng platin đơn vị, vì vậy hiệu suất của hệ thống phản ứng có thể được cải thiện hơn.

Trong chất xúc tác khử hydro, tỷ lệ (C_2/C_1) của hàm lượng C_2 trên hàm lượng C_1 tốt hơn là 0,05 hoặc lớn hơn, và tốt hơn nữa là 0,1 hoặc lớn hơn. Tỷ lệ (C_2/C_1) có thể là 0,6 hoặc nhỏ hơn, hoặc 0,4 hoặc nhỏ hơn. Nếu tỷ lệ (C_2/C_1) nằm trong khoảng này thì sự thoái biến chất xúc tác tiếp tục được ngăn chặn, vì vậy, hiệu suất sản xuất dien liên hợp có xu hướng được cải thiện hơn nữa.

Trong chất xúc tác khử hydro, tỷ lệ (C_3/C_1) của hàm lượng C_3 trên hàm lượng C_1 tốt hơn là 0,003 hoặc lớn hơn, và tốt hơn nữa là 0,005 hoặc lớn hơn. Tỷ lệ (C_3/C_1) có thể là bằng 0,05 hoặc nhỏ hơn, hoặc bằng 0,03 hoặc nhỏ hơn. Nếu tỷ lệ (C_3/C_1) nằm trong khoảng nêu trên thì phản ứng phụ tiếp tục được ngăn chặn, vì vậy, hiệu suất sản xuất dien liên hợp có xu hướng tiếp tục được

cải thiện.

Trong chất xúc tác khử hydro, tỷ lệ (C_3/C_2) của hàm lượng C_3 trên hàm lượng C_2 tốt hơn là 0,005 hoặc lớn hơn, và tốt hơn nữa là 0,01 hoặc lớn hơn. Tỷ lệ (C_3/C_2) có thể là 0,3 hoặc nhỏ hơn, hoặc 0,1 hoặc nhỏ hơn. Nếu tỷ lệ (C_3/C_2) nằm trong khoảng này thì phản ứng phụ được ngăn chặn hơn nữa, vì vậy, hiệu suất sản xuất dien liên hợp có xu hướng được cải thiện thêm.

Các hàm lượng của Al, nguyên tố kim loại nhóm 14, và Pt trong chất xúc tác khử hydro có thể được phân tích và xác nhận bằng phương pháp được thể hiện trong các ví dụ sau đây.

Chất xúc tác khử hydro có thể chứa các nguyên tố kim loại khác ngoài Al, nguyên tố kim loại nhóm 14 và Pt. Các ví dụ về các nguyên tố kim loại khác bao gồm Li, Na, K, Mg, Ca, Zn, Fe, In, Se, Sb, Ni và Ga.

Chất xúc tác khử hydro có thể có chất mang oxit kim loại và kim loại hoạt tính được mang trên chất mang oxit kim loại này chẳng hạn.

Theo một khía cạnh, chất xúc tác khử hydro có thể là chất xúc tác mà trong đó các kim loại hoạt tính chứa nguyên tố kim loại nhóm 14 và Pt được mang trên chất mang oxit kim loại chứa Al.

Theo một khía cạnh khác, chất xúc tác khử hydro có thể là chất xúc tác mà trong đó kim loại hoạt tính chứa Pt được mang trên chất mang oxit kim loại chứa Al và nguyên tố kim loại nhóm 14.

Chất mang oxit kim loại, ví dụ, có thể là chất mang chứa oxit nhôm (Al_2O_3), hoặc chất mang chứa oxit phức của Al và kim loại khác. Cụ thể hơn, chất mang oxit kim loại ví dụ có thể là chất mang chứa oxit kim loại như oxit nhôm, oxit phức của Al và Mg, oxit phức của Al và Sn, oxit phức của Al và Pb, hoặc oxit phức của Al và Zn, Se, Fe hoặc In hoặc tương tự. Chất mang oxit kim loại có thể chứa các oxit kim loại riêng biệt hoặc hỗn hợp của hai hoặc nhiều loại.

Các ví dụ về phương pháp điều chế chất mang bao gồm, nhưng không bị giới hạn ở phương pháp sol gel, phương pháp đồng kết tủa, và phương pháp

tổng hợp thủy nhiệt.

Một khía cạnh về phương pháp điều chế chất mang sẽ được thể hiện dưới đây. Đầu tiên, điều chế dung dịch mà trong đó tiền chất kim loại của nguyên tố kim loại dự kiến được hòa tan trong dung môi. Tiếp theo, nước trao đổi ion được nhỏ giọt vào dung dịch trong khi dung dịch này được khuấy. Sau đó, dung dịch được khuấy trong khi dung dịch được gia nhiệt dưới điều kiện hồi lưu để thủy phân tiền chất kim loại, và dung môi sau đó được loại bỏ dưới áp suất giảm để thu được chất rắn. Bằng cách làm khô chất rắn thu được, và sau đó nung chất rắn được làm khô thu được chất mang chứa nguyên tố kim loại dự kiến. Nếu chất mang chứa nhiều nguyên tố kim loại được điều chế thì dung dịch hỗn hợp có thể được sử dụng, mà thu được bằng cách điều chế dung dịch mà trong đó tiền chất kim loại được hòa tan trong dung môi dùng cho môi trong số nhiều nguyên tố kim loại, và trộn các dung dịch. Bằng cách hòa tan các tiền chất kim loại của nhiều nguyên tố kim loại trong cùng một dung môi thì có thể điều chế dung môi hỗn hợp.

Tiền chất của nguyên tố kim loại ví dụ có thể là muối hoặc phức chất chứa nguyên tố kim loại. Muối chứa nguyên tố kim loại ví dụ có thể là ít nhất một loại được chọn từ nhóm bao gồm muối vô cơ, muối axit hữu cơ và hydrat của chúng. Muối vô cơ ví dụ có thể là ít nhất một loại được chọn từ nhóm bao gồm sulfat, nitrat, clorua, phosphat và cacbonat. Muối hữu cơ ví dụ có thể là ít nhất một loại được chọn từ nhóm bao gồm axetat và oxalat. Phức chứa nguyên tố kim loại ví dụ có thể là ít nhất một loại được chọn từ nhóm bao gồm phức alkoxit và phức amin.

Dung môi hòa tan tiền chất kim loại có thể là ít nhất một loại được chọn từ nhóm bao gồm axit clohydric, axit nitric, nước amoniac, và etanol chẳng hạn.

Việc nung ví dụ có thể được thực hiện dưới khí quyển hoặc môi trường oxy. Việc nung có thể được thực hiện trong một bước, hoặc nhiều bước gồm hai bước hoặc nhiều bước. Nhiệt độ nung có thể là nhiệt độ mà ở đó tiền chất kim

loại có thể bị phân hủy. Nhiệt độ nung ví dụ có thể là từ 200 đến 1000°C, hoặc 400 đến 800°C. Nếu việc nung được thực hiện trong nhiều bước thì ít nhất một bước trong đó có thể được thực hiện ở nhiệt độ nung. Nhiệt độ nung ở bước khác ví dụ có thể trong khoảng tương tự như nêu trên, và có thể là từ 100 đến 200°C.

Theo một khía cạnh, chất mang oxit kim loại có thể là chất mang chứa oxit nhôm. Trong khía cạnh này, hàm lượng của Al tính theo oxit trong chất mang oxit kim loại có thể là 20% khối lượng hoặc nhiều hơn, hoặc 50% khối lượng hoặc nhiều hơn, tính theo tổng khối lượng của chất mang oxit kim loại.

Theo một khía cạnh khác, chất mang oxit kim loại có thể là chất mang chứa oxit phức của Al và Mg. Theo khía cạnh này, hàm lượng của Al tính theo oxit trong chất mang oxit kim loại có thể là 20% khối lượng hoặc lớn hơn, 50% khối lượng hoặc lớn hơn, 99% khối lượng hoặc nhỏ hơn, hoặc 95% khối lượng hoặc nhỏ hơn, tính theo tổng khối lượng của chất mang oxit kim loại. Theo khía cạnh này, hàm lượng của Mg tính theo oxit trong chất mang oxit kim loại có thể là 1,0% khối lượng hoặc lớn hơn, 5,0% khối lượng hoặc lớn hơn, 80% khối lượng hoặc nhỏ hơn, hoặc 50% khối lượng hoặc nhỏ hơn, tính theo tổng khối lượng của chất mang oxit kim loại.

Theo một khía cạnh khác, chất mang oxit kim loại có thể là chất mang chứa oxit phức của Al và Sn. Trong khía cạnh này, hàm lượng của Al tính theo oxit trong chất mang oxit kim loại có thể là 20% khối lượng hoặc lớn hơn, 50% khối lượng hoặc lớn hơn, 99% khối lượng hoặc ít hơn, hoặc 95% khối lượng hoặc ít hơn, tính theo tổng khối lượng của chất mang oxit kim loại. Trong khía cạnh này, hàm lượng của Sn tính theo oxit trong chất mang oxit kim loại có thể là 5,0% khối lượng hoặc lớn hơn, 10% khối lượng hoặc lớn hơn, 50% khối lượng hoặc nhỏ hơn, hoặc 30% khối lượng hoặc nhỏ hơn, tính theo tổng khối lượng của chất mang oxit kim loại.

Tính axit của chất mang oxit kim loại tốt hơn là gần trung tính từ quan điểm về việc ngăn chặn phản ứng phụ. Trong bản mô tả này, tiêu chuẩn về tính

axit của chất mang oxit kim loại thường được phân biệt bằng độ pH ở trạng thái mà chất mang oxit kim loại được phân tán trong nước. Tức là, trong bản mô tả này, tính axit của chất mang oxit kim loại có thể được thể hiện bằng độ pH của huyền phù mà trong đó 1% khối lượng của chất mang oxit kim loại được tạo huyền phù. Tính axit của chất mang oxit kim loại tốt hơn là có thể có độ pH từ 5,5 đến 8,5, và tốt hơn nữa là có độ pH từ 6,0 đến 8,0.

Diện tích bề mặt riêng của chất mang oxit kim loại, tốt hơn là, $30\text{m}^2/\text{g}$ hoặc lớn hơn, và tốt hơn nữa là $50\text{m}^2/\text{g}$ hoặc lớn hơn. Chất mang oxit kim loại có thể sản xuất thuận lợi diện liên hợp với hiệu suất cao. Diện tích bề mặt riêng của chất mang oxit kim loại có thể là bằng $1000\text{m}^2/\text{g}$ hoặc nhỏ hơn, hoặc $500\text{m}^2/\text{g}$ hoặc nhỏ hơn. Chất mang oxit kim loại có diện tích bề mặt riêng như vậy có xu hướng có độ bền đủ mà có thể được sử dụng trong công nghiệp một cách thích hợp, vì vậy, diện liên hợp có xu hướng được sản xuất với hiệu quả cao hơn. Diện tích bề mặt riêng của chất mang oxit kim loại được đo bằng dụng cụ đo diện tích bề mặt riêng BET sử dụng phương pháp hấp phụ nitơ.

Chất xúc tác khử hydro có thể là chất xúc tác có một hoặc hai hoặc nhiều kim loại được mang trên chất mang oxit kim loại. Kim loại được mang trên chất mang oxit kim loại (sau đây còn được gọi là "kim loại nền") có thể được mang dưới dạng oxit hoặc kim loại đơn chất.

Các ví dụ về kim loại nền được mang trên chất mang oxit kim loại bao gồm Pt, nguyên tố kim loại nhóm 14, Li, Na, K, Mg, Ca, Zn, Fe, In, Se, Sb, Ni và Ga. Trong phương án này, nếu chất mang oxit kim loại không chứa nguyên tố kim loại nhóm 14, Pt và nguyên tố kim loại nhóm 14 được chứa trong kim loại nền. Nếu oxit kim loại chứa nguyên tố kim loại nhóm 14 thì kim loại nền có thể chứa Pt.

Các ví dụ về phương pháp mang kim loại trên chất mang oxit kim loại bao gồm, nhưng không bị giới hạn ở, phương pháp ngâm tẩm, phương pháp kết tủa, phương pháp đồng kết tủa, phương pháp nhào trộn, phương pháp trao đổi ion và phương pháp lấp lỗ.

Một khía cạnh của phương pháp mang kim loại trên chất mang oxit kim loại sẽ được thể hiện dưới đây. Đầu tiên, chất mang oxit kim loại được bổ sung vào dung dịch mà trong đó tiền chất của kim loại nên mong muốn được hòa tan trong dung môi (ví dụ, rượu), và dung dịch này sau đó được khuấy. Sau đó, dung môi được loại bỏ dưới áp suất giảm để thu được chất rắn, và chất rắn này được làm khô. Bằng cách nung chất rắn đã làm khô, kim loại mong muốn có thể được mang trên chất mang.

Trong phương pháp mang, tiền chất của kim loại nên ví dụ có thể là muối hoặc phức chứa nguyên tố kim loại. Muối chứa nguyên tố kim loại có thể là ít nhất một loại được chọn từ nhóm bao gồm muối vô cơ, muối axit hữu cơ, và các hydrat của chúng. Muối vô cơ có thể là ít nhất một loại được chọn từ nhóm bao gồm sulfat, nitrat, clorua, phosphat, và cacbonat chẳng hạn. Muối hữu cơ có thể là ít nhất một loại được chọn từ nhóm bao gồm axetat và oxalat. Phức chứa nguyên tố kim loại ví dụ có thể là ít nhất một loại được chọn từ nhóm bao gồm phức alkoxit và phức amin.

Dưới các điều kiện trong khi khuấy, ví dụ, nhiệt độ khuấy có thể được thiết lập từ 0 đến 60°C, và thời gian khuấy có thể được thiết lập từ 10 phút đến 24 giờ. Với các điều kiện trong khi làm khô, ví dụ nhiệt độ làm khô có thể được thiết lập từ 100 đến 250°C, và thời gian làm khô có thể được thiết lập từ 3 giờ đến 24 giờ.

Việc nung có thể được thực hiện dưới không khí hoặc môi trường oxy. Việc nung có thể được thực hiện trong một bước, hoặc nhiều bước gồm hai bước hoặc nhiều bước. Nhiệt độ nung có thể là nhiệt độ mà ở đó tiền chất của kim loại được mang có thể bị phân hủy. Nhiệt độ nung ví dụ có thể là từ 200 đến 1000°C, hoặc 400 đến 800°C. Nếu việc nung được thực hiện ở nhiều bước thì ít nhất một bước trong đó có thể được thực hiện ở nhiệt độ nung. Nhiệt độ nung ở bước khác ví dụ có thể là trong khoảng nêu trên và có thể là từ 100 đến 200°C.

Lượng Pt được mang trên chất mang (hàm lượng của Pt trong chất xúc

tác khử hydro) tốt hơn là 0,01 phần khối lượng hoặc lớn hơn, và tốt hơn nữa là 0,1 phần khối lượng hoặc lớn hơn tính theo 100 phần khối lượng của chất mang. Lượng Pt được mang trên chất mang có thể là 5,0 phần khối lượng hoặc nhỏ hơn, hoặc 3,0 phần khối lượng hoặc nhỏ hơn tính theo 100 phần khối lượng của chất mang. Với lượng Pt như vậy, các hạt Pt được tạo thành trên chất xúc tác có kích cỡ thích hợp dùng cho phản ứng khử hydro, để tăng diện tích bề mặt của platin trên trọng lượng platin đơn vị, vì vậy, có thể thu được hệ thống phản ứng hiệu quả hơn. Với lượng Pt như vậy, hoạt tính cao có thể được duy trì trong một khoảng thời gian dài hơn trong khi chi phí về chất xúc tác được giảm.

Mức độ phân tán của Pt trong chất xúc tác khử hydro có thể là 1,0% hoặc lớn hơn, và tốt hơn là 5,0% hoặc lớn hơn. Nhờ chất xúc tác khử hydro có mức độ phân tán Pt như vậy, phản ứng phụ tiếp tục được ngăn chặn đến mức duy trì được hoạt tính cao trong khoảng thời gian dài hơn. Mức độ phân tán của Pt thể hiện giá trị được đo bằng phương pháp đo được mô tả trong các ví dụ sau đây.

Trong một khía cạnh thích hợp, chất xúc tác khử hydro có thể là chất xúc tác có nguyên tố kim loại nhóm 14 và Pt được mang trên chất mang oxit kim loại chứa Al (tốt hơn là chất mang oxit kim loại chứa oxit nhôm), hoặc chất xúc tác có nguyên tố kim loại nhóm 14 và Pt được mang theo trình tự này.

Theo khía cạnh này, lượng nguyên tố kim loại nhóm 14 được mang trên chất mang tốt hơn là 5,0 phần khối lượng hoặc lớn hơn, và tốt hơn nữa là 10 phần khối lượng hoặc lớn hơn tính theo 100 phần khối lượng của chất mang. Lượng nguyên tố kim loại nhóm 14 được mang trên chất mang có thể là 80 phần khối lượng hoặc nhỏ hơn, hoặc 50 phần khối lượng hoặc nhỏ hơn tính theo 100 phần khối lượng của chất mang. Nếu lượng nguyên tố kim loại nhóm 14 nằm trong khoảng này thì sự thoái biến chất xúc tác tiếp tục được ngăn chặn đến mức hoạt tính cao có xu hướng được duy trì trong khoảng thời gian dài hơn.

Chất xúc tác khử hydro có thể được đúc bằng các phương pháp như

phương pháp đúc ép đùn và phương pháp nén viên nén.

Chất xúc tác khử hydro có thể chứa chất trợ đúc khuôn trong khoảng mà không gây hại đến các đặc tính vật lý và đặc tính xúc tác của chất xúc tác từ quan điểm về cải thiện khả năng đúc trong bước đúc khuôn. Chất trợ đúc khuôn có thể là ít nhất một loại được chọn từ nhóm bao gồm chất làm đặc, chất hoạt động bề mặt, chất làm ẩm, chất làm dẻo, và chất kết dính. Bước đúc khuôn là để đúc chất xúc tác khử hydro có thể được thực hiện ở giai đoạn thích hợp trong bước sản xuất chất xúc tác khử hydro với việc xem xét hoạt tính của chất trợ đúc khuôn.

Hình dạng của chất xúc tác khử hydro đã đúc không bị giới hạn cụ thể, và có thể được chọn một cách thích hợp theo dạng để sử dụng chất xúc tác. Ví dụ, hình dạng của chất xúc tác khử hydro có thể là hình dạng như viên nhỏ, hình dạng hạt, hình dạng tổ ong, hoặc hình dạng xốp.

Chất xúc tác khử hydro để được sử dụng có thể được cho tham gia xử lý khử làm xử lý sơ bộ. Việc xử lý khử có thể được thực hiện ở trạng thái mà ở đó chất xúc tác khử hydro được duy trì ở nhiệt độ từ 40 đến 600°C dưới áp suất khí khử. Thời gian duy trì có thể là từ 0,05 đến 24 giờ. Khí khử có thể là hydro và cacbon monoxit hoặc tương tự.

Bằng cách sử dụng chất xúc tác khử hydro đã tham gia xử lý khử, chu kỳ cảm ứng ở giai đoạn đầu của phản ứng khử hydro có thể được thu ngắn lại. Thời gian cảm ứng ở giai đoạn đầu của phản ứng có nghĩa là trạng thái mà ở đó chỉ có một vài kim loại hoạt tính mà đã được khử và hoạt hóa, trong số các kim loại hoạt tính có trong chất xúc tác, và hoạt tính của chất xúc tác là thấp.

Phương pháp sản xuất theo phương án của sáng chế bao gồm bước cho khí nguyên liệu thô tiếp xúc với chất xúc tác khử hydro, và bước này ví dụ có thể được thực hiện sử dụng lò phản ứng được nạp chất xúc tác khử hydro. Trong bước này, dien liên hợp được sản xuất theo phản ứng khử hydro của olefin có trong khí nguyên liệu thô.

Về lò phản ứng, các lò phản ứng được sử dụng cho phản ứng pha khí sử

dụng chất xúc tác rắn có thể được sử dụng. Các ví dụ về lò phản ứng bao gồm lò phản ứng cách nhiệt có tầng cố định, lò phản ứng loại dòng chảy tỏa tròn, và lò phản ứng kiểu ống.

Kiểu phản ứng của phản ứng khử hydro có thể là kiểu tầng cố định, kiểu tầng di động, hoặc kiểu tầng sôi. Trong số này, kiểu tầng cố định là được ưu tiên xét từ góc độ chi phí cho trang thiết bị.

Từ quan điểm về hiệu suất phản ứng, nhiệt độ phản ứng của phản ứng khử hydro, tức là nhiệt độ trong lò phản ứng có thể là từ 300 đến 800°C, từ 400 đến 700°C, hoặc từ 500 đến 650°C. Nếu nhiệt độ phản ứng là 300°C hoặc cao hơn thì tỷ lệ chuyển hóa cân bằng của olefin không quá thấp, vì vậy hiệu suất của dien liên hợp có xu hướng được cải thiện thêm. Nếu nhiệt độ phản ứng là 800°C hoặc thấp hơn thì tốc độ trát kín không quá cao, vì vậy hoạt tính cao của chất xúc tác khử hydro có xu hướng được duy trì qua một khoảng thời gian dài.

Áp suất phản ứng, tức là áp suất khí quyển trong lò phản ứng có thể là từ 0,01 đến 1 MPa, từ 0,05 đến 0,8 MPa, hoặc từ 0,1 đến 0,5 MPa. Nếu áp suất phản ứng nằm trong khoảng này thì phản ứng khử hydro có khả năng xảy ra, vì vậy có xu hướng thu được hiệu quả phản ứng vượt trội hơn.

Nếu bước trên được thực hiện trong kiểu phản ứng liên tục để cung cấp liên tục khí nguyên liệu thô thì tỷ lệ (sau đây còn gọi là "W/F") của khối lượng W của chất xúc tác khử hydro trên tốc độ cung cấp (lượng cung cấp/thời gian) F của khí nguyên liệu thô ví dụ có thể là 0,001 g·phút·ml⁻¹ hoặc lớn hơn, hoặc 0,01 g·phút·ml⁻¹ hoặc lớn hơn. Tỷ lệ W/F của khoảng này có thể tăng thêm tỷ lệ chuyển hóa của olefin. Tỷ lệ W/F có thể là 20 g·phút·ml⁻¹ hoặc nhỏ hơn, hoặc 2,0 g·phút·ml⁻¹ hoặc nhỏ hơn. Tỷ lệ W/F của khoảng này có thể làm giảm thêm kích cỡ của lò phản ứng. Lượng khí nguyên liệu thô và chất xúc tác được sử dụng có thể được chọn lọc một cách thích hợp trong khoảng ưu tiên hơn theo các điều kiện phản ứng và hoạt tính của chất xúc tác, hoặc tương tự, và tỷ lệ W/F không bị giới hạn bởi khoảng này.

Như được mô tả ở trên, phương pháp sản xuất theo phương án của sáng

chế có ít sự thoái biến chất xúc tác, và có thể sản xuất hiệu quả dien liên hợp từ olefin. Vì vậy, phương pháp sản xuất theo phương án của sáng chế có thể làm giảm tần suất tái sản xuất chất xúc tác. Bởi vì vậy, phương pháp sản xuất theo phương án của sáng chế là đặc biệt hữu ích nếu dien liên hợp được sản xuất công nghiệp.

Khi phương án thích hợp theo sáng chế được mô tả nêu trên thì sáng chế không bị giới hạn ở phương án đó.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết với sự tham khảo các ví dụ, tuy nhiên, sáng chế không bị giới hạn ở các ví dụ này.

Ví dụ tổng hợp chất xúc tác 1

Điều chế tiền chất chất xúc tác A-1

Dung dịch mà trong đó 0,90g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ được hòa tan trong 50mL EtOH được thêm vào trong 2,0g chất mang oxit nhôm đã được phân loại vào 20 đến 60 lỗ sàng (NEOBEADS GB-13, do Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd. sản xuất, độ pH của hỗn dịch có nồng độ là 1% khối lượng trong nước: 7,9). Dung môi hỗn hợp thu được được khuấy ở nhiệt độ phòng trong 30 phút sử dụng máy cô quay, và EtOH sau đó được loại bỏ dưới áp suất giảm. Chất rắn thu được được làm khô ở 130°C trong lò qua đêm. Tiếp theo, chất rắn đã làm khô được nung trong ba bước (ở 130°C trong 30 phút, ở 550°C trong 3 giờ, và ở 800°C trong 3 giờ) dưới dòng không khí để thu được tiền chất chất xúc tác A-1 mà trong đó Sn được mang trên chất mang oxit nhôm.

Điều chế chất xúc tác A-1

2,0g tiền chất chất xúc tác A-1, và dung dịch dạng nước mà trong đó 53,6mg $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hòa tan trong 11mL nước được trộn. Dung môi hỗn hợp thu được được khuấy ở 40°C trong 30 phút sử dụng máy cô quay, và nước sau đó được loại bỏ dưới áp suất giảm trong khi dung môi hỗn hợp được khuấy. Chất rắn thu được được làm khô ở 130°C trong lò qua đêm. Tiếp theo, chất rắn đã làm khô được nung trong hai bước (ở 130°C trong 30 phút, và ở 550°C trong

3 giờ) dưới dòng khí, và sau đó được cho tham gia khử hydro ở 550°C trong 3 giờ, để thu được chất xúc tác A-1.

Trong chất xúc tác A-1 thu được, hàm lượng C₂ của Sn tính theo oxit là 23,0% khối lượng tính theo tổng khối lượng của chất xúc tác; hàm lượng C₃ của Pt là 1,0% khối lượng tính theo tổng khối lượng của chất xúc tác; và hàm lượng C₁ của Al tính theo oxit là 76,0% khối lượng tính theo tổng khối lượng của chất xúc tác. Trong chất xúc tác A-1, mức độ phân tán của Pt là 9,1%.

Phương pháp phân tích chất xúc tác

Trong các ví dụ theo sáng chế, hàm lượng của Sn tính theo oxit trong chất xúc tác, hàm lượng của Pt, và hàm lượng của Al tính theo oxit được đo bằng phương pháp phân tích huỳnh quang tia X (XRF). Sự phân tích huỳnh quang tia X được thực hiện sử dụng thiết bị đo PW2400 (do PANalytical sản xuất), và hàm lượng được định lượng sử dụng chương trình tính định lượng không dùng mẫu chuẩn UniQuant4. Mẫu đo dùng cho XRF được điều chế như sau. 125mg mẫu (ví dụ, chất xúc tác A-1), và 125mg xenluloza (chất gắn kết) được đo trong vĩa agat, và được trộn trong 15 phút để thu được hỗn hợp, và hỗn hợp này sau đó được đặt trong máy đúc viên nén có đường kính 20mm, để cho hỗn hợp này được đúc ép với các điều kiện 300 kgf·cm⁻² trong 10 phút.

Mức độ phân tán của Pt được đo bằng phương pháp đo mức độ phân tán kim loại sử dụng CO làm loại hấp phụ. Thiết bị và các điều kiện đo hoặc tương tự sẽ được thể hiện dưới đây.

- Thiết bị: thiết bị để đo mức độ phân tán kim loại R-6011 do Ohkura Riken Co., LTD. sản xuất

- Tốc độ dòng khí: 30mL/phút (heli, hydro)

- Lượng mẫu: khoảng 0,1g (được đo chính xác đến bốn số vị trí thập phân)

- Xử lý sơ bộ: Nhiệt độ được tăng lên đến 400°C trong hơn 1 giờ dưới dòng hydro, để thực hiện quá trình xử lý khử ở 400°C trong 60 phút. Khí sau đó được thay đổi từ hydro thành heli, để làm sạch hydro ở 400°C trong 30 phút, và

nhệt độ sau đó được làm giảm đến nhiệt độ trong phòng dưới dòng heli. Sau khi thiết bị dò được làm ổn định ở nhiệt độ trong phòng, thực hiện phát xung CO.

- Các điều kiện đo: Cacbon monoxit được bơm theo đợt với lượng $0,0929\text{cm}^3$ ở nhiệt độ trong phòng (27°C) dưới dòng khí heli áp suất thường để đo lượng hấp thụ của nó. Sự hấp thụ được thực hiện một số lần cho đến khi sự hấp thụ là bão hòa (ít nhất 3 lần, tối đa 15 lần).

Ví dụ tổng hợp chất xúc tác 2

Trong khi điều chế tiền chất chất xúc tác, chất xúc tác được điều chế theo cùng cách thức như trong ví dụ tổng hợp chất xúc tác 1, chỉ khác là lượng trộn của $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ được thiết lập đến 0,62g để thu được chất xúc tác A-2.

Trong chất xúc tác A-2 thu được, hàm lượng C_2 của Sn tính theo oxit là 17,0% khối lượng tính theo tổng khối lượng của chất xúc tác; hàm lượng C_3 của Pt là 1,0% khối lượng tính theo tổng khối lượng của chất xúc tác; và hàm lượng C_1 của Al tính theo oxit là 82,0% khối lượng tính theo tổng khối lượng của chất xúc tác. Trong chất xúc tác A-2, mức độ phân tán của Pt là 15,3%.

Ví dụ tổng hợp chất xúc tác 3

Trong khi điều chế tiền chất chất xúc tác, chất xúc tác được điều chế theo cùng cách thức như trong ví dụ tổng hợp chất xúc tác 1, chỉ khác là lượng trộn của $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ được thiết lập đến 0,45g để thu được chất xúc tác A-3.

Trong chất xúc tác A-3 thu được, hàm lượng C_2 của Sn tính theo oxit là 13,0% khối lượng tính theo tổng khối lượng của chất xúc tác; hàm lượng C_3 của Pt là 1,0% khối lượng tính theo tổng khối lượng của chất xúc tác; và hàm lượng C_1 của Al tính theo oxit là 86,0% khối lượng tính theo tổng khối lượng của chất xúc tác. Trong chất xúc tác A-3, mức độ phân tán của Pt là 26,2%.

Ví dụ tổng hợp chất xúc tác 4

Trong khi điều chế tiền chất chất xúc tác, chất xúc tác được điều chế theo cùng cách thức như trong ví dụ tổng hợp chất xúc tác 1, chỉ khác là lượng trộn của $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ được thiết lập đến 0,37g để thu được chất xúc tác A-4.

Trong chất xúc tác A-4 thu được, hàm lượng C_2 của Sn tính theo oxit là 11,0% khối lượng tính theo tổng khối lượng của chất xúc tác; hàm lượng C_3 của Pt là 1,0% khối lượng tính theo tổng khối lượng của chất xúc tác; và hàm lượng C_1 của Al tính theo oxit là 88,0% khối lượng tính theo tổng khối lượng của chất xúc tác. Trong chất xúc tác A-4, mức độ phân tán của Pt là 34,1%.

Ví dụ tổng hợp chất xúc tác 5

Trong khi điều chế tiền chất chất xúc tác, chất xúc tác được điều chế theo cùng cách thức như trong ví dụ tổng hợp chất xúc tác 1 ngoại trừ là lượng trộn của $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ được thiết lập là 0,24g để thu được chất xúc tác A-5.

Trong chất xúc tác A-5 thu được, hàm lượng C_2 của Sn tính theo oxit là 7,4% khối lượng tính theo tổng khối lượng của chất xúc tác; hàm lượng C_3 của Pt là 1,0% khối lượng tính theo tổng khối lượng của chất xúc tác; và hàm lượng C_1 của Al tính theo oxit là 91,6% khối lượng tính theo tổng khối lượng của chất xúc tác. Trong chất xúc tác A-4, mức độ phân tán của Pt là 32,9%.

Ví dụ tổng hợp chất xúc tác 6

Chất xúc tác B-1 thu được theo cùng cách thức như trong ví dụ tổng hợp chất xúc tác 1, chỉ khác là 2,0g chất mang oxit nhôm được phân loại vào 20 đến 60 lỗ sàng (NEOBEADS GB-13, do Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd. sản xuất) được sử dụng thay thế cho tiền chất chất xúc tác A-1 (tức là bước mang Sn được bỏ qua).

Trong chất xúc tác B-1 thu được, hàm lượng C_3 của Pt là 1,0% khối lượng tính theo tổng khối lượng của chất xúc tác; và hàm lượng C_1 của Al tính theo oxit là 99,0% khối lượng tính theo tổng khối lượng của chất xúc tác. Trong chất xúc tác B-1, mức độ phân tán của Pt là 3,8%.

Ví dụ 1

Lò phản ứng loại ống được nạp 0,5g chất xúc tác A-1, và lò phản ứng được nối với thiết bị phản ứng kiểu tuần hoàn có tầng cố định. Tiếp theo, trong khi khí hỗn hợp gồm hydro và He (hydro : He = 4 : 6 (tỷ lệ mol) được tuần hoàn ở tốc độ 50mL/phút, nhiệt độ của lò phản ứng được tăng lên đến 550°C,

và lò phản ứng được giữ ở nhiệt độ này trong 1 giờ. Sau đó, khí hỗn hợp (khí nguyên liệu thô) của 1-buten, He và nước được cấp cho lò phản ứng, để cho 1-buten trong khí nguyên liệu thô tham gia phản ứng khử hydro. Trong bản mô tả này, tỷ lệ mol của 1-buten, He, và nước trong khí nguyên liệu thô được điều chỉnh đến 1 : 4 : 3. Tốc độ cung cấp khí nguyên liệu thô đến lò phản ứng được điều chỉnh đến 99mL/phút. Thời gian tiếp xúc W/F được điều chỉnh đến $0,04\text{g-cat} \cdot \text{phút} \cdot \text{mL}^{-1}$. Áp suất của khí nguyên liệu thô của lò phản ứng được điều chỉnh đến áp suất khí quyển.

Vào thời điểm sau 20 phút từ lúc bắt đầu phản ứng, vật liệu thành phẩm (khí thành phẩm) của phản ứng khử hydro được chiết từ lò phản ứng loại ống. Vào thời điểm sau 360 phút từ lúc bắt đầu phản ứng, vật liệu thành phẩm (khí thành phẩm) của phản ứng khử hydro được chiết từ lò phản ứng loại ống. Lúc bắt đầu phản ứng, việc cung cấp khí nguyên liệu thô được bắt đầu. Khí thành phẩm đã chiết ở từng thời điểm được phân tích sử dụng sắc ký khí (TCD-GC) được trang bị đầu dò dẫn nhiệt. Với kết quả phân tích, khí thành phẩm được xác nhận chứa 1,3-butadien. Nồng độ (đơn vị: % khối lượng) của buten và nồng độ (đơn vị: % khối lượng) của 1,3-butadien trong khí thành phẩm được chiết mỗi lần được định lượng dựa trên sắc ký khí.

Từ nồng độ của buten và nồng độ của 1,3-butadien trong khí thành phẩm, tỷ lệ chuyển hóa của vật liệu thô (tỷ lệ chuyển hóa của buten), tỷ lệ chọn lọc của 1,3-butadien (tỷ lệ chọn lọc butadien), và hiệu suất của 1,3-butadien (hiệu suất butadien) mỗi lần được tính. Tỷ lệ chuyển hóa của buten được xác định bằng công thức (4) sau đây; tỷ lệ chọn lọc của 1,3-butadien được xác định bằng công thức (5) sau đây; và hiệu suất của 1,3-butadien được xác định bằng công thức (6) sau đây.

$$R_c = (1 - M_P / M_0) \times 100 \quad (4)$$

$$R_s = M_b / (M_0 - M_P) \times 100 \quad (5)$$

$$R_Y = M_b / M_0 \times 100 \quad (6)$$

R_c trong công thức (4) là tỷ lệ chuyển hóa buten. R_s trong công thức (5)

là tỷ lệ chọn lọc butadien. R_Y trong công thức (6) là hiệu suất butadien. M_0 trong công thức (4) đến (6) là số lượng mol của 1-buten trong khí nguyên liệu thô. M_P trong công thức (4) và (5) là số lượng mol của 1-buten, t-2-buten, và c-2-buten trong khí thành phẩm. M_b trong công thức (5) và (6) là số lượng mol của 1,3-butadien trong khí thành phẩm.

Với kết quả của việc tính toán, vào thời điểm sau 20 phút, tỷ lệ chuyển hóa buten là 19,2%; tỷ lệ chọn lọc butadien là 95,7%; và hiệu suất butadien là 18,4%. Vào thời điểm sau 360 phút, tỷ lệ chuyển hóa buten là 19,0%; tỷ lệ chọn lọc butadien là 96,0%; và hiệu suất butadien là 18,2%.

Ví dụ 2

Phản ứng khử hydro của 1-buten và sự phân tích khí thành phẩm được thực hiện theo cùng quy trình như trong ví dụ 1, chỉ khác là chất xúc tác A-2 được sử dụng thay thế cho chất xúc tác A-1. Vào thời điểm sau 20 phút từ lúc bắt đầu phản ứng, tỷ lệ chuyển hóa buten là 27,7%; tỷ lệ chọn lọc butadien là 77,5%; và hiệu suất butadien là 21,5%. Vào thời điểm sau 360 phút, tỷ lệ chuyển hóa buten là 27,3%; tỷ lệ chọn lọc butadien là 87,7%; và hiệu suất butadien là 23,9%.

Ví dụ 3

Phản ứng khử hydro của 1-buten và sự phân tích khí thành phẩm được thực hiện theo cùng quy trình như trong ví dụ 1, chỉ khác là chất xúc tác A-3 được sử dụng thay thế cho chất xúc tác A-1. Vào thời điểm sau 20 phút từ lúc bắt đầu phản ứng, tỷ lệ chuyển hóa buten là 28,1%; tỷ lệ chọn lọc butadien là 76,0%; và hiệu suất butadien là 21,4%. Vào thời điểm sau 360 phút, tỷ lệ chuyển hóa buten là 19,3%; tỷ lệ chọn lọc butadien là 93,0%; và hiệu suất butadien là 17,9%.

Ví dụ 4

Phản ứng khử hydro của 1-buten và sự phân tích khí thành phẩm được thực hiện theo cùng quy trình như trong ví dụ 1, chỉ khác là chất xúc tác A-4 được sử dụng thay thế cho chất xúc tác A-1. Vào thời điểm sau 20 phút từ lúc

bắt đầu phản ứng, tỷ lệ chuyển hóa buten là 26,9%; tỷ lệ chọn lọc butadien là 79,1%; và hiệu suất butadien là 21,3%. Vào thời điểm sau 360 phút, tỷ lệ chuyển hóa buten là 15,7%; tỷ lệ chọn lọc butadien là 93,0%; và hiệu suất butadien là 14,6%.

Ví dụ so sánh 1

Phản ứng khử hydro của 1-buten và sự phân tích khí thành phẩm được thực hiện theo cùng quy trình như trong ví dụ 1, chỉ khác là chất xúc tác A-5 được sử dụng thay thế cho chất xúc tác A-1. Vào thời điểm sau 20 phút từ lúc bắt đầu phản ứng, tỷ lệ chuyển hóa buten là 24,8%; tỷ lệ chọn lọc butadien là 82,6%; và hiệu suất butadien là 20,5%. Vào thời điểm sau 360 phút, tỷ lệ chuyển hóa buten là 8,8%; tỷ lệ chọn lọc butadien là 89,5%; và hiệu suất butadien là 7,9%.

Ví dụ so sánh 2

Phản ứng khử hydro của 1-buten và sự phân tích khí thành phẩm được thực hiện theo cùng quy trình như trong ví dụ 1, chỉ khác là chất xúc tác B-1 được sử dụng thay thế cho chất xúc tác A-1. Vào thời điểm sau 20 phút từ lúc bắt đầu phản ứng, tỷ lệ chuyển hóa buten là 17,9%; tỷ lệ chọn lọc butadien là 7,9%; và hiệu suất butadien là 1,4%. Vào thời điểm sau 360 phút, tỷ lệ chuyển hóa buten là 10,6%; tỷ lệ chọn lọc butadien là 11,9%; và hiệu suất butadien là 1,3%.

Các kết quả của các ví dụ 1 đến 4 và các ví dụ so sánh 1 và 2 được thể hiện trong bảng 1.

Bảng 1

			Ví dụ 1	Ví dụ 2	Ví dụ 3	Ví dụ 4	Ví dụ so sánh 1	Ví dụ so sánh 2
Chế phẩm xúc tác	Chất xúc tác khử hydro		Chất xúc tác A-1	Chất xúc tác A-2	Chất xúc tác A-3	Chất xúc tác A-4	Chất xúc tác A-5	Chất xúc tác B-1
	Lượng Pt (% khối lượng)		1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	Lượng SnO ₂ (% khối lượng)		23,0	17,0	13,0	11,0	7,4	0,0
	Lượng Al ₂ O ₃ (% khối lượng)		76,0	82,0	86,0	88,0	91,6	99,0
	Mức độ phân tán của Pt (%)		9,1	15,3	26,2	34,1	32,9	3,8
Các điều kiện phản ứng	Nhiệt độ (°C)		550					
	Áp suất (MPaG)		0					
	W/F (g-cat.phút.ml ⁻¹)		0,04					
	Tỷ lệ trộn vật liệu thô (tỷ lệ mol) C ₄ /He/H ₂ O		1:4:3					
Các kết quả đánh giá	Tỷ lệ chuyển hóa buten (%)	Sau 20 phút	19,2	27,7	28,1	26,9	24,8	17.9
		Sau 360 phút	19,0	27,3	19,3	15,7	8,8	10.6
	Tỷ lệ chọn lọc butadien (%)	Sau 20 phút	95,7	77,5	76,0	79,1	82,6	7.9
		Sau 360 phút	96,0	87,7	93,0	93,0	89,5	11.9
	Hiệu suất butadien (%)	Sau 20 phút	18,4	21,5	21,4	21,3	20,5	1.4
		Sau 360 phút	18,2	23,9	17,9	14,6	7,9	1.3
	(Hiệu suất sau 360 phút)/(Hiệu suất sau 20 phút)		0,99	1,12	0,84	0,69	0,38	0,89

Ví dụ tham khảo 1

Phản ứng khử hydro của n-butan được thực hiện theo cùng quy trình như trong ví dụ 1 ngoại trừ là khí hỗn hợp gồm n-butan, He, và nước được sử dụng làm khí nguyên liệu thô.

Vào thời điểm sau 20 phút từ lúc bắt đầu phản ứng, vật liệu thành phẩm (khí thành phẩm) của phản ứng khử hydro được chiết từ lò phản ứng loại ống. Vào thời điểm sau 360 phút từ lúc bắt đầu phản ứng, vật liệu thành phẩm (khí

thành phẩm) của phản ứng khử hydro được chiết từ lò phản ứng loại ống. Khí thành phẩm được chiết mỗi lần được phân tích sử dụng sắc ký khí (TCD-GC) được trang bị đầu dò dẫn nhiệt. Với kết quả phân tích, khí thành phẩm được xác nhận chứa 1,3-butadien. Nồng độ (đơn vị: % khối lượng) của n-butan và nồng độ (đơn vị: % khối lượng) của 1,3-butadien trong khí thành phẩm được chiết mỗi lần được định lượng dựa trên sắc ký khí.

Từ các nồng độ của n-butan và 1,3-butadien trong khí thành phẩm, tỷ lệ chuyển hóa của vật liệu thô (tỷ lệ chuyển hóa của n-butan), tỷ lệ chọn lọc của 1,3-butadien, và hiệu suất của 1,3-butadien mỗi lần được tính. Tỷ lệ chuyển hóa của n-butan được xác định bằng công thức (7) sau đây; tỷ lệ chọn lọc của 1,3-butadien được xác định bằng công thức (8) sau đây; và hiệu suất của 1,3-butadien được xác định bằng công thức (9) sau đây.

$$R'_c = (1 - M'_p/M'_0) \times 100 \quad (7)$$

$$R'_s = M_b/(M'_0 - M'_p) \times 100 \quad (8)$$

$$R'_Y = M_b/M'_0 \times 100 \quad (9)$$

R'_c trong công thức (7) là tỷ lệ chuyển hóa của n-butan. R'_s trong công thức (8) là tỷ lệ chọn lọc của 1,3-butadien. R'_Y trong công thức (9) là hiệu suất của 1,3-butadien. M'_0 trong các công thức (7) đến (9) là số lượng mol của n-butan trong khí nguyên liệu thô. M'_p trong các công thức (7) và (8) là số lượng mol của n-butan trong khí thành phẩm. M_b trong các công thức (8) và (9) là số lượng mol của 1,3-butadien trong khí thành phẩm.

Với kết quả tính toán, vào thời điểm sau 20 phút, tỷ lệ chuyển hóa của n-butan là 2,1%; tỷ lệ chọn lọc của 1,3-butadien là 25,2%; và hiệu suất của 1,3-butadien là 0,5%. Vào thời điểm sau 360 phút, sự chuyển hóa của n-butan khó mà quan sát được.

Ví dụ tham khảo 2

Phản ứng khử hydro của n-butan và sự phân tích khí thành phẩm được thực hiện theo cùng quy trình như trong ví dụ tham khảo 1, chỉ khác là chất xúc tác A-5 được sử dụng thay thế cho chất xúc tác A-1. Vào thời điểm sau 20 phút

từ lúc bắt đầu phản ứng, tỷ lệ chuyển hóa của n-butan là 50,7%; tỷ lệ chọn lọc của 1,3-butadien là 13,2%; và hiệu suất của 1,3-butadien là 6,7%. Vào thời điểm sau 360 phút, tỷ lệ chuyển hóa của n-butan là 27,3%; tỷ lệ chọn lọc của 1,3-butadien là 20,4%; và hiệu suất của 1,3-butadien là 5,6%.

Như được thể hiện trong các ví dụ tham khảo 1 và 2, trong phản ứng khử hydro sử dụng alkan làm nguyên liệu thô, chất xúc tác A-1 thậm chí có hiệu quả phản ứng kém hơn so với chất xúc tác A-5. Mặt khác, như thể hiện trong các ví dụ và ví dụ so sánh, trong phản ứng khử hydro sử dụng olefin làm nguyên liệu thô, chất xúc tác A-1 có ít sự thoái biến chất xúc tác hơn so với chất xúc tác A-5, và có thể sản xuất một cách hiệu quả hơn dien liên hợp.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất dien liên hợp, phương pháp nguyên liệu thô chứa olefin tiếp xúc với chất xúc tác phẩm chứa dien liên hợp, trong đó:

chất xúc tác khử hydro là chất xúc tác có nguyên tố kim loại nhóm 14 và Pt được đặt trên chất mang chứa Al, và

hàm lượng của nguyên tố kim loại nhóm 14 tính theo oxit trong chất xúc tác khử hydro là 13% khối lượng hoặc nhiều hơn và 50% khối lượng hoặc ít hơn tính theo tổng khối lượng của chất xúc tác khử hydro.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó nguyên tố kim loại nhóm 14 là Sn.

3. Phương pháp theo điểm 1, trong đó hàm lượng của nguyên tố kim loại nhóm 14 tính theo oxit trong chất xúc tác khử hydro là 15% khối lượng hoặc nhiều hơn và 50% khối lượng hoặc ít hơn tính theo tổng khối lượng của chất xúc tác khử hydro.

4. Phương pháp theo điểm 1, trong đó olefin là olefin có từ 4 đến 10 nguyên tử cacbon.

5. Phương pháp theo điểm 1, trong đó olefin là buten, và dien liên hợp là butadien.