



(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)



1-0028597

(51)⁷ C07C 1/20; C07C 11/09; B01J 21/12

(13) B

(21) 1-2013-03250

(22) 08/01/2009

(62) 1-2010-02043

(86) PCT/US2009/030425 08/01/2009

(87) WO/2009/091658 23/07/2009

(30) 61/020,883 14/01/2008 US; 61/022,119 18/01/2008 US; 61/094,676 05/09/2008 US;
12/260,729 29/10/2008 US

(45) 25/06/2021 399

(43) 27/01/2011 274A

(73) CATALYTIC DISTILLATION TECHNOLOGIES (US)

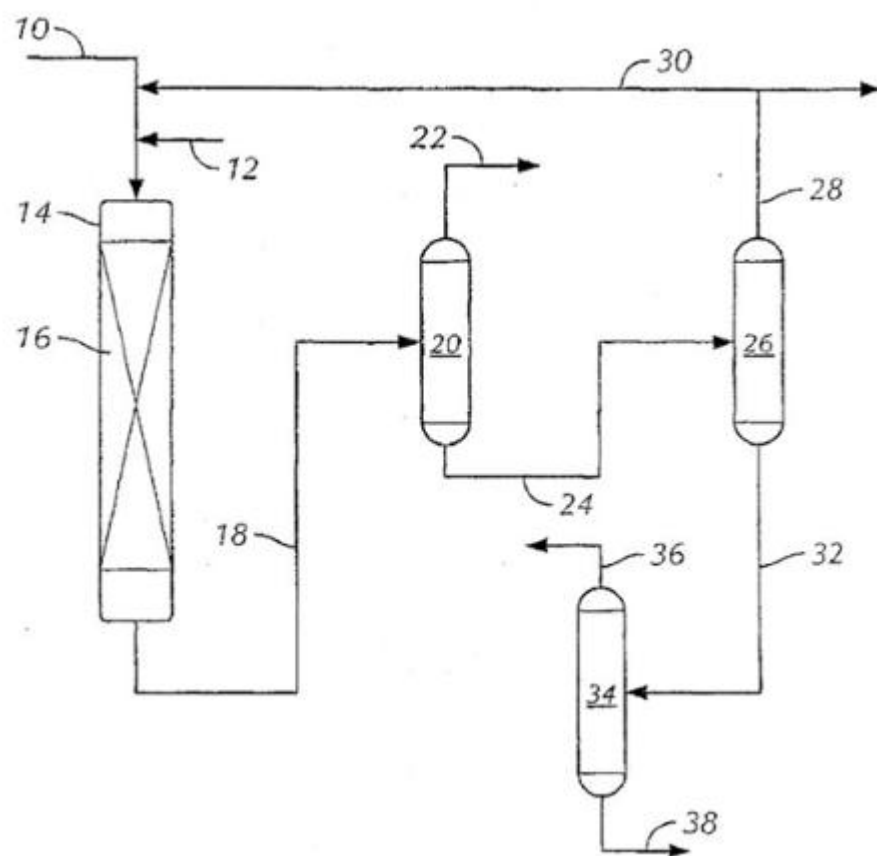
10100 Bay Area Blvd., Pasadena, TX 77507, United States of America

(72) RYU, J., Yong (US).

(74) Công ty TNHH T&T INVENMARK Sở hữu trí tuệ Quốc tế (T&T INVENMARK CO., LTD.)

(54) QUY TRÌNH SẢN XUẤT OLEFIN VÀ CHẤT XÚC TÁC ĐƯỢC SỬ DỤNG TRONG QUY TRÌNH NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình điều chế olefin từ ít nhất một hợp chất rượu và ete, trong đó quy trình này bao gồm bước: cho ít nhất một trong số các hợp chất rượu hoặc ete tiếp xúc với chất xúc tác nhôm oxit-silic oxit tổng hợp vô định hình được làm ngộ độc chọn lọc trong điều kiện phân hủy để tạo ra olefin. Ngoài ra, sáng chế cũng đề cập đến quy trình điều chế isobutylen từ metyl tert-butyl ete, trong đó quy trình này bao gồm bước: nạp metyl tert-butyl ete (MTBE) vào thiết bị phản ứng có ít nhất một vùng phản ứng chứa chất xúc tác nhôm oxit-silic oxit tổng hợp vô định hình được làm ngộ độc chọn lọc; cho MTBE tiếp xúc với chất xúc tác nhôm oxit-silic oxit tổng hợp vô định hình được làm ngộ độc chọn lọc trong điều kiện phân hủy để tạo ra dòng ra của thiết bị phản ứng chứa isobutylen, MTBE chưa phản ứng, cặn, và metanol; nạp dòng ra của thiết bị phản ứng vào cột chưng cất thứ nhất; tách isobutylen ra khỏi MTBE chưa phản ứng, cặn, và metanol trong cột chưng cất thứ nhất để thu hồi phân đoạn đáy thứ nhất chứa cặn, MTBE chưa phản ứng, và metanol và phân đoạn đỉnh giàu isobutylen.



Lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế

Nói chung, các phương án được mô tả ở đây đề cập đến chất xúc tác để phân hủy ete và rượu để tạo thành olefin. Cụ thể hơn, các phương án được mô tả ở đây đề cập tới chất xúc tác nhôm oxit-silic oxit tổng hợp vô định hình được xử lý bằng axit flohydric có thể được sử dụng để phân hủy ete, như alkyl tert-alkyl ete, để tạo thành olefin, như tert-olefin.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Ete có thể bị phân hủy thành olefin và rượu tương ứng với sự có mặt của chất xúc tác axit. Ví dụ, alkyl tert-alkyl ete, như metyl tert-butyl ete (MTBE) hoặc tert-amyl metyl ete (TAME) có thể được cracking thành tert-olefin và rượu tương ứng trên chất xúc tác axit rắn. Sản phẩm olefin tạo ra, isobutylen và isoamylen, là các nguyên liệu thô quan trọng đối với nhiều ứng dụng khác nhau. Ví dụ, isobutylen, là nguyên liệu thô để sản xuất cao su tổng hợp. Isoamylen là nguyên liệu thô đối với nhiều ứng dụng đặc biệt khác nhau, như chất diệt cỏ, chất tạo hương vị, chất tạo hương thơm, và chất đồng trùng hợp, trong số các ứng dụng khác.

Một khó khăn chính gặp trong quá trình cracking xúc tác alkyl tert-alkyl ete là độ dài chu kỳ xúc tác tương đối ngắn, nói chung là do sự lắng đọng polyme trên chất xúc tác do đặc tính phản ứng mạnh của tert-olefin. Ngoài ra, một lượng rất nhỏ các hợp chất dien hoặc tiền chất dien có thể có hại đối với độ bền của chất xúc tác. Do đó, các hợp chất dien và tiền chất dien trong dòng nạp liệu thường được loại bỏ bằng cách hydro hóa, chưng cất hoặc cả hai phương pháp nêu trên.

Các loại đất sét tự nhiên khác nhau là các chất có tính axit mà có thể có vai trò làm chất xúc tác đối với phản ứng hóa học được xúc tác bởi axit, như cracking alkyl tert-alkyl ete. Đất sét thường có trong tự nhiên là các khoáng chất phyllosilicat tinh thể (hầu hết là nhôm silicat) cùng với các tạp chất khác. Nhôm, magie, canxi, natri, và các chất tương tự, là các thành phần cation quan trọng của các khoáng chất silicat phân tầng. Khi những loại cation này, đặc biệt là cation hóa trị 1 và hóa trị 2, được loại bỏ

bằng các phương pháp hóa học thích hợp, các vị trí axit Brønstead được đưa vào nguyên liệu đất sét, và chúng có thể đóng vai trò là chất xúc tác axit đối với nhiều phản ứng hóa học khác nhau.

Nhiều đất sét có cấu trúc phân tầng hoặc cấu trúc có thứ tự. Ví dụ, kaolin, montmorillonit, atapulgit, bentonit, beidrenlit, và các loại đất sét khác có cấu trúc phân tầng. Khi các loại đất sét này được xử lý thích hợp, chúng trở nên hoàn toàn có tính axit. Dưới dạng một phương pháp để làm tăng số lượng các vị trí có hoạt tính xúc tác, các trụ đỡ có thể được đưa vào giữa các lớp đất sét để gia tăng các vị trí axit. Kỹ thuật tạo trụ đỡ này làm gia tăng số lượng các vị trí axit có tác dụng xúc tác.

Cả đất sét axit và nhôm silicat tổng hợp đều được sử dụng làm chất nền để sản xuất chất xúc tác cho quá trình cracking xúc tác pha lỏng (FCC: Fluid catalytic cracking). Kaolin đã nung được sử dụng làm nguyên liệu thô trong quá trình tổng hợp Y-zeolit ở dạng vi cầu. Ngoài ra, việc loại nước của etanol thành etylen trên các oxit hỗn tạp bao gồm chất xúc tác nhôm oxit-silic oxit và nhôm oxit được nghiên cứu bởi J. Koubek và các đồng tác giả (Proceedings of the 7th International Congress on Catalysis, Phần B, 853, 1980).

Patent Mỹ số 4,398,051 mô tả quá trình thu được tert-olefin có độ tinh khiết cao, như isobutylen, bằng cách phân hủy alkyl-tert-alkyl ete trên chất xúc tác axit. Chất xúc tác được sử dụng là hợp chất nhôm oxit được mang trên chất mang chứa silic dioxit. Hợp chất nhôm oxit trên chất mang được phân hủy bằng cách nung ở nhiệt độ cao (750-1000°C). Chất mang bao gồm silic oxit, montmorillonit, kaolinit, atapulgit, silic oxit-ziriconi dioxit, và các chất khác. Tuy nhiên, các số liệu về độ ổn định của chất xúc tác hoặc số liệu về sự tái hoạt hóa chất xúc tác không được thể hiện.

Patent Mỹ số 5,043,518 và 4,691,073 mô tả quy trình sử dụng chất xúc tác đất sét để tạo ra isoamylen bằng cách cracking TAME trên các chất xúc tác đất sét tự nhiên khác nhau, như đất sét atapulgit, xử lý bằng dung dịch axit flohydric (HF) trong nước. Các lợi ích thu được khi xử lý bằng đất sét tự nhiên bằng HF bao gồm hoạt tính cao hơn và độ ổn định xúc tác được gia tăng, mà được đo dưới dạng nhiệt độ cracking cần thiết để duy trì độ chuyển hóa TAME bằng 95%. Loại đất sét này cũng là chất xúc tác hữu hiệu để điều chế isobutylen từ MTBE. Các patent này cũng đề cập qua đến

việc sử dụng đất sét tổng hợp, và không thể hiện bất cứ số liệu nào liên quan đến đất sét tổng hợp.

Về mặt thương mại, chất xúc tác đất sét atapulgit được bán dưới dạng hạt. Không may là chất xúc tác đất sét không có tính nhất quán vật lý tốt. Ngoài ra, việc xử lý bằng HF còn làm giảm tính nhất quán vật lý, mà được đo bằng tốc độ mài mòn hoặc cường độ chịu nén. Kết quả là, đất sét atapulgit được xử lý bằng HF phải được xử lý cẩn thận và tuổi thọ xúc tác thường không quá 6 tháng.

Các nhược điểm khác của đất sét atapulgit được xử lý bằng HF bao gồm chi phí tiêu hủy. Các chất xúc tác này phải được xử lý hoặc nói theo cách khác là phải làm cho nó tro trước khi tiêu hủy, cộng thêm vào chi phí sản xuất tert-olefin. Các chi phí bổ sung này được nhận thấy bởi một lượng lớn HF cần thiết cho quy trình xử lý đất sét, làm gia tăng chi phí nguyên liệu thô và tạo ra một lượng lớn dung dịch nước thải được flo hóa. Mặc dù atapulgit được xử lý bằng HF tạo ra nhiều chất thải, tuổi thọ và mất hoạt tính là các cải tiến đáng kể so với chất xúc tác đất sét chưa được xử lý.

Nhược điểm khác của việc sử dụng đất sét được xử lý bằng HF bao gồm sự gia tăng của các sản phẩm phụ, như dimethyl ete (DME). Do hoạt tính xúc tác của đất sét được xử lý bằng HF cao hơn, nói chung, chúng tạo ra DME nhiều hơn là đối với chất xúc tác đất sét chưa được xử lý. Thông thường, sự mất hoạt tính xúc tác dẫn đến độ chuyển hóa alkyl tert-alkyl ete thấp hơn, sao cho nhiệt độ của quá trình cracking được tăng lên để duy trì độ chuyển hóa ổn định khi chất xúc tác mất hoạt tính. Dưới dạng đất sét atapulgit đã được xử lý, chất xúc tác mất hoạt tính ở tốc độ thấp hơn đối với chất xúc tác chưa được xử lý, việc giảm nhiệt độ chậm hơn không làm ảnh hưởng đến sự hình thành DME nhiều như đối với chất xúc tác đất sét chưa được xử lý. Nói chung, việc giảm sự hình thành DME là ích lợi cần thiết không thu được bằng việc sử dụng đất sét atapulgit được xử lý bằng HF.

Patent Mỹ số 5,043,519 ('519) mô tả quy trình điều chế tert-olefin bằng cách phân hủy alkyl tert-alkyl ete với sự có mặt của chất xúc tác chứa nhôm oxit trên silic oxit với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 1,5 phần trăm trọng lượng. Như được mô tả, nhôm oxit cần có mặt với lượng ít nhất 0,5 phần trăm trọng lượng để làm chậm lại quá trình khử hoạt tính xúc tác, và việc bổ sung các lượng nhỏ nước vào dòng nạp liệu

có thể ức chế sự hình thành DME. Tuy nhiên, các kết quả thực nghiệm nêu trong Bảng 2 của patent 4519 thể hiện lượng DME trên 1800ppm (tính theo trọng lượng) trong dòng sản phẩm ở độ chuyển hóa MTBE khoảng 75%, và DME trên 4500ppm ở độ chuyển hóa cao hơn một chút là 76,8%.

Các patent Mỹ số 4,880,787, 4,871,446, 4,888,103, và 4,324,698 cho rằng chất xúc tác silic oxit-nhôm oxit vô định hình có thể được sử dụng làm chất xúc tác cho quá trình cracking. Tuy nhiên, như được lưu ý trong patent Mỹ số 4,880,787, chất xúc tác cracking thông thường chủ yếu sử dụng trong thời gian đó (cuối những năm 80 đầu những năm 90), cùng khoảng thời gian như patent Mỹ 4,691,073 đã nêu, nói chung được đưa vào nhôm silicat tinh thể có kích thước lỗ lớn. Với hiểu biết của tác giả sáng chế, chất xúc tác silic oxit-nhôm oxit tổng hợp hiện đang được bán trên thị trường dùng để cracking vẫn được sử dụng cho tới nay là có bản chất tinh thể.

Do đó, có nhu cầu về chất xúc tác cải tiến để dùng trong quá trình điều chế tert-olefin. Chất xúc tác cải tiến như vậy là cần thiết để có một hoặc nhiều độ dài chu kỳ gia tăng, tính toàn vẹn về mặt vật lý tốt, tốc độ mài mòn thấp, cường độ chịu nén cao, chi phí sản xuất giảm, và chi phí tiêu hủy giảm.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Theo một phương án, sáng chế đề cập đến quy trình điều chế olefin từ ít nhất một trong số các hợp chất rượu và ete, quy trình này bao gồm bước cho ít nhất một trong số các hợp chất rượu và ete tiếp xúc với chất xúc tác nhôm oxit-silic oxit tổng hợp vô định hình được xử lý bằng axit flohydric trong điều kiện phân hủy để tạo ra olefin.

Theo phương án khác, sáng chế đề cập đến quy trình điều chế isobutylen từ metyl tert-butyl ete, trong đó quy trình này bao gồm bước: cho metyl tert-butyl ete (MTBE) vào thiết bị phản ứng có ít nhất một vùng phản ứng chứa chất xúc tác nhôm oxit-silic oxit tổng hợp vô định hình được xử lý bằng axit flohydric; cho MTBE tiếp xúc với chất xúc tác nhôm oxit-silic oxit tổng hợp được xử lý bằng axit flohydric trong điều kiện phân hủy để tạo ra dòng ra của thiết bị phản ứng chứa isobutylen, MTBE chưa phản ứng, cặn, và metanol; nạp dòng ra của thiết bị phản ứng vào cột

chung cất thứ nhất; tách isobutylen ra khỏi MTBE chưa phản ứng, cặn, và metanol trong cột chưng cất thứ nhất để thu hồi phân đoạn đáy thứ nhất bao gồm cặn, MTBE chưa phản ứng, và metanol và phân đoạn đỉnh giàu isobutylen.

Theo phương án khác, sáng chế đề cập đến chất xúc tác có thể được sử dụng để phân hủy ete và rượu để tạo thành olefin, chất xúc tác này bao gồm chất xúc tác nhôm oxit-silic oxit tổng hợp vô định hình được xử lý bằng axit flohydric.

Theo phương án khác, sáng chế đề cập đến quy trình điều chế olefin từ ít nhất một hợp chất rượu và ete, quy trình này bao gồm bước: cho ít nhất một hợp chất rượu và ete tiếp xúc với chất xúc tác nhôm oxit-silic oxit tổng hợp vô định hình đã được gây độc chọn lọc trong điều kiện phân hủy để tạo ra olefin.

Các khía cạnh và ích lợi khác sẽ là hiển nhiên từ phần mô tả và bộ yêu cầu bảo hộ đính kèm sau đây.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là sơ đồ khối của quy trình được đơn giản hóa để điều chế tert-olefin theo các phương án được mô tả ở đây.

Fig.2 là đồ thị so sánh hoạt tính xúc tác, như được đánh giá bằng độ chuyển hóa MTBE, của các chất xúc tác theo các phương án được mô tả ở đây khi được so sánh với chất xúc tác đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Fig.3 là đồ thị so sánh hoạt tính xúc tác, như được đánh giá bằng độ chuyển hóa MTBE, của các chất xúc tác theo các phương án được mô tả ở đây khi được so sánh với chất xúc tác đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Fig.4 là sơ đồ khối của quy trình được đơn giản hóa để điều chế tert-olefin theo các phương án được mô tả ở đây.

Mô tả chi tiết sáng chế

Theo một khía cạnh, các phương án được mô tả ở đây đề cập tới quy trình điều chế olefin từ ete và rượu, và chất xúc tác sử dụng trong quy trình này. Theo phương án khác, sáng chế đề cập đến quy trình điều chế chất xúc tác có thể được sử dụng để cracking ete và rượu để tạo thành olefin.

Chất xúc tác có thể được sử dụng trong các phương án được mô tả ở đây bao gồm chất xúc tác nhôm oxit-silic oxit tổng hợp vô định hình. Theo một số phương án, chất xúc tác có thể được sử dụng trong các phương án được mô tả ở đây bao gồm chất xúc tác nhôm oxit-silic oxit tổng hợp vô định hình được xử lý bằng axit flohydric (HF). Chất xúc tác nhôm oxit-silic oxit tổng hợp vô định hình có thể được điều chế bằng cách kỹ thuật đồng kết tủa hoặc tẩm, tiếp đó làm khô và nung. Theo một số phương án, nguyên liệu nhôm oxit-silic oxit vô định hình có thể chứa silic oxit với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 99 phần trăm trọng lượng; theo một số phương án khác, silic oxit có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 98 phần trăm trọng lượng; theo một số phương án khác, silic oxit có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 2 đến 98 phần trăm trọng lượng; theo một số phương án khác, silic oxit có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 2 đến 97 phần trăm trọng lượng; và theo một số phương án khác nữa, silic oxit có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 3 đến 96 phần trăm trọng lượng. Mặc dù được mô tả ở đây dưới dạng nguyên liệu nhôm oxit-silic oxit vô định hình có thể được sử dụng trong các phương án được mô tả ở đây có thể chứa một lượng nhỏ nhôm oxit tinh thể, phụ thuộc vào nguồn nguyên liệu nhôm oxit được sử dụng để điều chế tiền chất nhôm oxit-silic oxit kết tủa, lượng nhôm oxit trong nhôm oxit-silic oxit, cũng như nhiệt độ nung.

Chất xúc tác này cũng có thể chứa một hoặc nhiều nguyên tố tùy ý, bao gồm titan, ziconi, hafni, tantan, và niobi, với lượng nằm trong khoảng từ 0 phần trăm trọng lượng đến 10 phần trăm trọng lượng; theo một số phương án khác là từ 0,01 phần trăm trọng lượng đến 3 phần trăm trọng lượng. Các nguyên tố bổ sung này có thể được đưa vào nguyên liệu xúc tác trước khi xử lý bằng HF hoặc đưa vào nguyên liệu sau khi xử lý bằng HF.

Chất xúc tác nhôm oxit-silic oxit tổng hợp vô định hình được xử lý bằng HF có thể được sử dụng trong các phương án được mô tả ở đây có thể được điều chế bằng cách xử lý nhôm oxit-silic oxit tổng hợp vô định hình bằng dung dịch HF loãng trong nước ở nhiệt độ môi trường. Lượng HF cần thiết để xử lý phụ thuộc vào thành phần cụ thể của nhôm oxit tổng hợp vô định hình đã cho và các tính chất vật lý của nó. Nói chung, lượng axit flohydric khan được sử dụng trong bước xử lý có thể nằm trong khoảng từ trên 0g tới 65g mỗi kg nhôm oxit-silic oxit. Đối với dung dịch HF loãng,

như dung dịch HF 50%, lượng dung dịch HF loãng nên được điều chỉnh một cách phù hợp; đối với dung dịch HF 50%, ví dụ, lượng dung dịch HF 50% có thể nằm trong khoảng từ trên 0g tới 130g mỗi kg nhôm oxit-silic oxit. Theo một số phương án khác, lượng axit flohydric khan được sử dụng trong bước điều trị có thể nằm trong khoảng từ 10g tới 40g mỗi kg nhôm oxit-silic oxit (20g đến 80g mỗi kg nhôm oxit-silic oxit đối với dung dịch HF 50%). Dung dịch HF, được sử dụng ở các tỷ lệ nêu trên, có thể được pha loãng bằng nước bổ sung sao cho nhúng chìm hoàn toàn lượng nhôm oxit-silic oxit được xử lý trong dung dịch HF loãng.

Cần lưu ý thêm rằng tỷ lệ nêu trên của HF với nhôm oxit-silic oxit vô định hình nhỏ hơn đáng kể tỷ lệ của HF với đất sét atapulgit thường được sử dụng trong quá trình điều chế đất sét atapulgit được xử lý bằng HF, như được mô tả trên đây.

Do đó, chất xúc tác nhôm oxit-silic oxit tổng hợp vô định hình được xử lý bằng HF được mô tả ở đây có thể có lợi hơn cho môi trường về mặt chất thải. Ngoài ra, có thể tạo ra ít dung dịch nước thải đã được flo hóa hơn. Mỗi yếu tố này có thể góp phần vào việc làm giảm nguyên liệu thô và chi phí tiêu hủy trong việc sản xuất chất xúc tác.

Nhôm oxit-silic oxit vô định hình có thể được tiếp xúc với dung dịch HF loãng trong khoảng thời gian, theo một số phương án, nằm trong khoảng từ 5 phút đến 2 giờ; theo một số phương án khác, thì khoảng thời gian này từ 15 phút đến 90 phút. Việc xử lý có thể được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ nhiệt độ trong phòng tới 90°C, và huyền phù đặc có thể được khuấy liên tục hoặc ngắt quãng. Việc xử lý chất xúc tác nhôm oxit-silic oxit tổng hợp vô định hình bằng HF có thể được thực hiện trong một bước duy nhất hoặc trong nhiều bước.

Sau khi xử lý bằng HF, dung dịch dư trong bình xử lý nên được tháo hết nước, và nhôm oxit-silic oxit tổng hợp vô định hình được xử lý bằng HF có thể được rửa bằng các lượng vừa đủ nước khử ion, sạch. Sau đó, chất xúc tác này có thể được làm khô và nung trước khi sử dụng làm nguyên liệu xúc tác. Theo một số phương án, quá trình nung có thể được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 300°C đến 850°C; theo một số phương án khác, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 400°C đến 750°C.

Chất xúc tác nhôm oxit-silic oxit tổng hợp vô định hình và chất xúc tác nhôm

oxit-silic oxit tổng hợp vô định hình được xử lý bằng HF theo các phương án được mô tả ở đây có thể có hoạt tính cao, mà có thể dẫn đến việc tạo ra các sản phẩm phụ không mong muốn, như isoalkan và ete. Sản phẩm phụ isoalkan có thể gây rắc rối không mong muốn cho việc tinh chế/tách sản phẩm do điểm sôi của isoalkan tương tự với điểm sôi của tert-olefin. Ngoài ra, trong lúc xử lý bằng HF có thể tạo ra chất xúc tác có hoạt tính cao hơn và thời gian vòng đời dài hơn chất xúc tác nhôm oxit-silic oxit tổng hợp vô định hình không được xử lý, sự lắng đọng polyme và sản phẩm phụ có thể vẫn khó giải quyết.

Việc gây độc chọn lọc của các vị trí axit mạnh trên cả chất xúc tác nhôm oxit-silic oxit tổng hợp vô định hình và chất xúc tác nhôm oxit-silic oxit tổng hợp vô định hình được xử lý bằng HF có thể cải thiện độ chọn lọc xúc tác, làm giảm sự tạo thành sản phẩm phụ không mong muốn và sự hình thành polyme, do đó còn tạo ra thời gian vòng đời xúc tác kéo dài. Việc gây độc chọn lọc và các thuật ngữ có liên quan (bị nhiễm độc chọn lọc, v.v.) như được sử dụng ở đây được dùng để chỉ việc xử lý chất xúc tác để trung hòa (gây độc) các vị trí axit không mong muốn trong cấu trúc của chất xúc tác có hoạt tính cao hoặc các vị trí có độ axit quá mạnh không cần thiết. Do đó, các chất xúc tác được gây độc chọn lọc được mô tả ở đây có thể có độ axit trung bình hoặc độ axit yếu hoặc cả hai, nói chung, do các vị trí axit có độ axit tương đối cao và/hoặc có các vị trí không mong muốn được gây độc chọn lọc.

Việc gây độc chọn lọc chất xúc tác được mô tả ở đây có thể được thực hiện bằng cách xử lý chất xúc tác bằng một hoặc nhiều hợp chất mà có thể phản ứng hoặc tương tác với các vị trí axit mạnh và/hoặc các vị trí xúc tác không mong muốn trong chất xúc tác. Ví dụ về các hợp chất có thể được sử dụng để gây độc chọn lọc có thể bao gồm hợp chất kim loại kiềm, hợp chất kim loại kiềm thổ, hợp chất bismut, và các hợp chất bazơ khác mà chuyên gia trong lĩnh vực này đã biết. Các hợp chất này có thể bao gồm các nguyên tố có tác dụng đối với việc gây độc chọn lọc bao gồm Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Cu, Pb, Cr, Be, Sn, Sr, Ba, Zn, Fe, Ti, Bi, Mo, Mn, La, Ce, và Ac, trong số các nguyên tố khác.

Lượng nguyên tố hoặc các nguyên tố gây độc chọn lọc tiếp xúc với và phản ứng trên nhôm oxit-silic oxit tổng hợp vô định hình có thể phụ thuộc vào bản chất của phản ứng được dự định (hoặc chất phản ứng cụ thể), thành phần xúc tác cụ thể, và

nguyên tố cụ thể được sử dụng để làm độc. Lượng nguyên tố kim loại trên chất xúc tác để gây độc chọn lọc, theo một số phương án, có thể nằm trong khoảng từ 5ppm tới 8% trọng lượng; theo một số phương án khác, lượng này có thể nằm trong khoảng từ 10ppm tới 4% trọng lượng. Theo nhiều phương án khác nhau, các hợp chất được sử dụng để xử lý chất xúc tác có thể là muối hữu cơ hoặc vô cơ hoặc hợp chất hữu cơ-kim loại, kim loại hydroxit. Việc gây độc có thể được thực hiện trong môi trường nước, môi trường hữu cơ hoặc môi trường hỗn tạp bao gồm nước và dung môi hữu cơ.

Để gây độc chọn lọc chất xúc tác nhôm oxit-silic oxit tổng hợp vô định hình theo các phương án được mô tả ở đây, chất xúc tác có thể được xử lý bằng dung dịch trong nước hoặc dung dịch hữu cơ chứa hợp chất hoặc các hợp chất có thể được sử dụng để gây độc chọn lọc, theo một số phương án, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0°C tới 200°C; theo một số phương án khác, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 10°C tới 125°C. Phương pháp xử lý có thể là phương pháp bất kỳ miễn là nó tạo ra kết quả dự định, đó là gây độc chọn lọc các vị trí có tính axit mạnh và/hoặc các vị trí không mong muốn, ví dụ bao gồm phương pháp trao đổi ion, ngâm tẩm, thấm ướt, hồi lưu, v.v.. Sau khi tiếp xúc với hợp chất hoặc các hợp chất gây độc xúc tác, chất xúc tác được gây độc chọn lọc có thể được rửa bằng dung môi, như nước, rượu, axeton, hoặc hỗn hợp của chúng, và làm khô. Sau khi làm khô, chất xúc tác này có thể được nung, theo một số phương án, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 150°C tới 800°C, theo một số phương án khác, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 200°C tới 600°C, trong thời gian nằm trong khoảng từ 5 phút tới 24 giờ, như từ 15 phút tới 6 giờ.

Theo cách khác, việc gây độc chọn lọc chất xúc tác có thể được thực hiện tại chỗ. Ví dụ, một lượng nhỏ hợp chất bazơ có thể được thêm vào thiết bị phản ứng phân hủy cùng với dòng nạp liệu. Hợp chất bazơ được thêm vào có thể không có hoạt tính với các hydrocacbon có mặt trong điều kiện phản ứng và không gây trở ngại đến việc tách và thu hồi sản phẩm phản ứng mong muốn (nghĩa là, gây độc chọn lọc chất xúc tác, đồng thời không làm ảnh hưởng đến việc xử lý hydrocacbon cần thiết). Ví dụ về các hợp chất bazơ mà có thể được thêm vào để gây độc chất xúc tác tại chỗ có thể bao gồm amoniac và dimetyl ete, trong số các chất khác.

Chất xúc tác nhôm oxit-silic oxit tổng hợp vô định hình được xử lý bằng HF, chất xúc tác nhôm oxit-silic oxit tổng hợp vô định hình được gây độc chọn lọc, và chất

xúc tác nhôm oxit-silic oxit tổng hợp vô định hình được xử lý bằng HF được gây độc chọn lọc được mô tả trên đây có thể được sử dụng để tạo ra các olefin khác nhau từ ete và rượu. Các olefin khác nhau mà có thể thu được bằng quy trình được mô tả ở đây bao gồm etylen, propylen, isobutylen, isoamylen như 2-metyl-2-buten và 2-metyl-1-buten, isohexen, như 2,3-dimetyl-1-buten, 2,3-dimetyl-2-buten, 2-metyl-1-penten, 2-metyl-2-penten, (cis và trans) 3-metyl-2-penten, 2-etyl-1-buten và 1-metyl-xyclopenten, và tert-isohepten. Các olefin này có thể được tạo ra từ alkyl tert-alkyl ete, rượu bậc ba, sec-alkyl ete, rượu bậc nhất thích hợp, và hỗn hợp của chúng. Ví dụ, isobutylen có thể được tạo ra bằng cách phân hủy một hoặc nhiều MTBE, etyl tert-butyl ete (ETBE), và rượu tert-butylic (TBA). Isoamylen có thể được tạo ra bằng cách phân hủy TAME hoặc tert-amyl etyl ete (TAEE). Propylen có thể được tạo ra bằng cách phân hủy diisopropyl ete (DIPE), rượu isopropylic (IPA), hoặc hỗn hợp của chúng. Theo một số phương án khác, rượu bậc hai cũng có thể được sử dụng.

Dưới dạng các ví dụ khác, etylen có thể được tạo ra bằng cách loại nước etanol hoặc hỗn hợp bao gồm etanol và dietyl ete. Cái được gọi là “etylen có thể tái tạo được” có thể được tạo ra bằng cách loại nước etanol sinh học. Ngoài ra, dietyl ete có thể được tạo ra bằng cách loại nước etanol. Sản phẩm phụ dietyl ete có thể được thu hồi từ dòng đi ra của thiết bị phản ứng và tái sinh dưới dạng một phần của hỗn hợp nạp liệu. Chất xúc tác được mô tả trên đây cũng có thể được sử dụng để loại nước metanol để tạo ra dimetyl ete (DME), mà có thể được sử dụng trong hoặc dưới dạng nhiên liệu diesel.

Chất xúc tác và quy trình được mô tả ở đây cũng có thể được sử dụng để sản xuất isobutylen có độ tinh khiết cao bằng cách phân hủy MTBE, TBA, hoặc hỗn hợp của chúng. Việc phân hủy hỗn hợp bao gồm MTBE cùng với một lượng nhỏ TBA để tạo ra isobutylen có thể được ưu tiên so với việc chỉ phân hủy một mình MTBE do ít sản phẩm phụ không mong muốn, như isobutan, DME, và diisobutylen, được tạo ra.

Tuy ý, một lượng nhỏ nước hoặc nước tương đương có thể được thêm vào cùng với việc nạp liệu để ức chế các phản ứng phụ không mong muốn. Như được sử dụng ở đây, “nước tương đương” được dùng để chỉ nước được thêm trực tiếp vào thiết bị phản ứng hoặc để chỉ nước được thêm gián tiếp vào thiết bị phản ứng, như

bằng cách phân hủy rượu để tạo thành nước và olefin, trong đó rượu có thể được sử dụng với lượng đủ để tạo ra lượng nước tương đương trong thiết bị phản ứng. Ví dụ, theo cách khác để bổ sung nước vào dòng nạp liệu khi phân hủy MTBE, dòng nạp liệu TBA vào thiết bị phản ứng, và việc phân hủy tiếp theo của TBA, sẽ tạo ra olefin tương đương, isobutylene, cùng với việc đồng tạo thành nước. Nước tương đương được sử dụng trong các phương án khác nhau có thể nằm trong khoảng từ 0,1 đến 5 phần trăm trọng lượng; theo một số phương án khác, tới 3 phần trăm trọng lượng nước, theo một số phương án khác, tới 1,0 phần trăm trọng lượng, trong đó các giá trị nêu trên được dựa trên tổng trọng lượng tương đương nước và dòng nạp ete.

Việc bổ sung nước hoặc TBA vào dòng nạp liệu MTBE, ví dụ, có thể có lợi trong giai đoạn sớm của quá trình phân hủy MTBE để ức chế các phản ứng phụ không mong muốn. Do sự mất hoạt tính từ từ của chất xúc tác, lượng bổ sung nước hoặc TBA có thể được giảm từ từ.

Phản ứng cracking (ở đây, cũng được dùng để chỉ sự phân hủy hoặc loại nước) có thể được thực hiện trong thiết bị phản ứng một hoặc nhiều tầng cố định với sự có mặt của chất xúc tác được mô tả theo sáng chế như chất xúc tác nhôm oxit-silic oxit tổng hợp vô định hình được xử lý bằng HF như được mô tả trên đây. Ví dụ về thiết bị phản ứng tầng cố định có thể được sử dụng trong các phương án được mô tả ở đây có thể bao gồm thiết bị phản ứng dạng ống, thiết bị phản ứng điểm sôi, thiết bị phản ứng cột sôi bọt, thiết bị phản ứng tầng cố định truyền thống, cột chưng cất xúc tác, thiết bị phản ứng cột chưng cất vách phân chia, thiết bị phản ứng dòng chảy được tạo xung, và dạng kết hợp của chúng. Một hoặc nhiều thiết bị phản ứng này có thể được sử dụng theo dây chuyền song song hoặc nối tiếp.

Các điều kiện của phản ứng phân hủy có thể thay đổi dựa trên hỗn hợp nạp liệu được sử dụng và olefin cần điều chế. Theo một số phương án, nhiệt độ phân hủy có thể nằm trong khoảng, từ 100°C đến 500°C; theo một số phương án khác, từ 130°C đến 350°C và theo các phương án khác nữa, từ 150°C đến 300°C. Phản ứng phân hủy có thể được thực hiện dưới áp suất, theo một số phương án, nằm trong khoảng từ 1 đến 22 ba (0 đến 300psig; 10²kPa đến 22.10²kPa); theo một số phương án khác, từ 1 đến 11 ba (0 đến 150psig). Theo một số phương án, áp suất được duy trì sao cho sản phẩm olefin nằm trong pha lỏng hoặc chủ yếu trong pha lỏng ở nhiệt độ phản

ứng được sử dụng. Vận tốc không gian theo giờ của chất lỏng (LHSV: liquid hourly space velocity) (thể tích chất lỏng trên thể tích chất xúc tác trong 1 giờ) tại đó phản ứng được thực hiện, theo một số phương án, có thể nằm trong khoảng từ 0,5 đến 200h^{-1} ; theo một số phương án khác, từ 1 đến 50h^{-1} ; và theo các phương án khác, từ 1 đến 10h^{-1} .

Việc tiếp xúc của dòng nạp rượu và/hoặc ete với chất xúc tác như được mô tả ở đây, ở các điều kiện phân hủy, có thể dẫn đến sự tạo thành olefin cần thiết, rượu, và cặn, mà có thể bao gồm sản phẩm phụ ete, rượu, và oligome, như dime hoặc trime của sản phẩm olefin cần thiết. Theo một số phương án, việc tiếp xúc của dòng nạp ete với chất xúc tác như được mô tả ở đây có thể dẫn đến độ chuyển hóa ete ít nhất bằng 90 phần trăm trọng lượng; theo một số phương án khác, ít nhất bằng 85 phần trăm trọng lượng; theo một số phương án khác, ít nhất bằng 80 phần trăm trọng lượng; theo một số phương án khác, ít nhất bằng 75 phần trăm trọng lượng; và theo một số phương án khác, ít nhất bằng 70 phần trăm trọng lượng.

Chất xúc tác được mô tả ở đây có thể duy trì hoạt tính xúc tác của chúng với tuổi thọ kéo dài. Ví dụ, chất xúc tác được mô tả ở đây, theo một số phương án, có thể duy trì độ chuyển hóa ete ít nhất bằng 65 phần trăm trọng lượng trong ít nhất 9 tháng; theo một số phương án khác, ít nhất là 1 năm; theo một số phương án khác, ít nhất là 15 tháng; theo một số phương án khác, ít nhất là 18 tháng; và theo các phương án khác, lên tới 2 năm hoặc hơn.

Chất xúc tác và quy trình được mô tả ở đây có thể được sử dụng để điều chế và thu hồi dòng sản phẩm olefin có độ tinh khiết cao. Ví dụ, theo một số phương án, olefin cần thiết có thể được thu hồi trong dòng giàu olefin (như được sử dụng ở đây, dòng giàu một thành phần cụ thể chứa thành phần đó với lượng ít nhất 50 phần trăm trọng lượng). Theo một số phương án khác, phân đoạn giàu olefin được thu hồi có thể có hàm lượng olefin lớn hơn 90 phần trăm trọng lượng; theo một số phương án khác, lớn hơn 95 phần trăm trọng lượng; theo một số phương án khác, lớn hơn 97 phần trăm trọng lượng; theo một số phương án khác, lớn hơn 98 phần trăm trọng lượng; theo một số phương án khác, lớn hơn 98,5 phần trăm trọng lượng; theo một số phương án khác, lớn hơn 99 phần trăm trọng lượng; theo một số phương án khác, lớn hơn 99,1 phần trăm trọng lượng; và theo các phương án khác, lớn hơn 99,5 phần trăm trọng

lượng. Theo một số phương án khác, olefin được thu hồi có thể được sử dụng làm vật liệu polyme hóa, có độ tinh khiết ít nhất 99,8 phần trăm trọng lượng.

Về Fig.1, sơ đồ khối của quy trình được đơn giản hóa để điều chế isobutylen từ MTBE bằng cách sử dụng chất xúc tác được mô tả ở đây được minh họa. Sơ đồ khối tương tự có thể được sử dụng để sản xuất các olefin khác từ nguyên liệu như được mô tả trên đây, và sẽ không được mô tả chi tiết ở đây.

Dòng nạp MTBE 10 và nước tùy ý hoặc dòng nạp TBA 12 được đưa vào thiết bị phản ứng phân hủy tầng cố định 14. Thiết bị phản ứng phân hủy 14 có thể bao gồm một hoặc nhiều tầng 16 chứa chất xúc tác nhôm oxit-silic oxit vô định hình được xử lý bằng HF như được mô tả ở đây. MTBE có thể được tiếp xúc với chất xúc tác nhôm oxit-silic oxit vô định hình được xử lý bằng HF trong điều kiện phân hủy để tạo ra dòng ra 18 của thiết bị phản ứng, mà có thể chứa một hoặc nhiều MTBE chưa phản ứng, cặn (như diisobutylen và các oligome nặng hơn khác và các sản phẩm phụ), metanol, và sản phẩm cần thiết, isobutylen.

Dòng ra 18 của thiết bị phản ứng có thể được đưa vào cột chưng cất thứ nhất 20 để tách và thu hồi isobutylen. Isobutylen có thể được tách ra khỏi MTBE chưa phản ứng, metanol, và cặn, thu hồi phân đoạn đỉnh giàu isobutylen qua dòng chảy 22. Theo một số phương án, các phân đoạn đỉnh giàu isobutylen có thể là dòng isobutylen có độ tinh khiết cao, có nồng độ isobutylen ít nhất bằng 99,5 phần trăm trọng lượng.

MTBE chưa phản ứng, metanol, và cặn có thể được thu hồi dưới dạng phân đoạn đáy từ cột chưng cất 20 và nạp qua dòng chảy 24 vào cột chưng cất thứ hai 26, trong đó MTBE chưa phản ứng có thể được tách ra khỏi cặn và metanol. MTBE chưa phản ứng có thể được thu hồi dưới dạng phân đoạn đỉnh giàu MTBE qua dòng chảy 28, theo một số phương án, một phần của phân đoạn này có thể được quay vòng qua dòng chảy 30 vào thiết bị phản ứng 14.

Cặn và metanol có thể được thu hồi dưới dạng phân đoạn đáy từ cột chưng cất 26 qua dòng chảy 32. Nếu cần, metanol có thể được thu hồi từ cặn, như bằng cách nạp cặn và metanol trong dòng chảy 32 vào cột chưng cất thứ ba 34. Phân đoạn đỉnh giàu metanol có thể được thu hồi qua dòng chảy 36 và phân đoạn đáy giàu cặn có thể được thu hồi qua dòng chảy 38.

Như nêu trên, sơ đồ khối tương tự với sơ đồ khối được thể hiện trong Fig.1 có thể được sử dụng để sản xuất các olefin khác từ nguyên liệu như được mô tả trên đây. Ví dụ, các thiết bị phản ứng bổ sung có thể được sử dụng, hoặc việc tách bổ sung có thể được yêu cầu khi dòng nạp liệu là hỗn hợp bao gồm ete và/hoặc rượu dẫn đến sự tạo ra nhiều hơn một olefin cần thiết.

Cần lưu ý thêm rằng các sơ đồ khác nhau để tái chế và tái sử dụng các sản phẩm phụ phản ứng khác nhau có thể được sử dụng, gia tăng độ chuyển hóa toàn phần của nguyên liệu thành olefin cần thiết. Ví dụ, dietyl ete được tạo ra dưới dạng sản phẩm phụ từ quá trình loại nước etanol có thể được thu hồi từ dòng ra của thiết bị phản ứng và được tái sinh dưới dạng một phần của hỗn hợp nạp liệu.

Loại thiết bị phản ứng để phân hủy ete và rượu thành olefin hoặc để loại nước rượu thành ete theo các phương án được mô tả ở đây không bị giới hạn ở thiết bị vật lý cụ thể bất kỳ. Phản ứng phân hủy và loại nước bất kỳ với sự có mặt của chất xúc tác được mô tả ở đây có thể được thực hiện trong thiết bị vật lý bất kỳ. Ví dụ về thiết bị phản ứng thích hợp để phân hủy ete và rượu, và loại nước rượu thành ete có thể bao gồm thiết bị phản ứng dạng ống tầng cố định cổ truyền, thiết bị phản ứng cột chưng cất, thiết bị phản ứng dòng chảy được tạo xung điểm sôi, và thiết bị phản ứng cột chưng cất vách phân chia, trong số các thiết bị khác.

Các phản ứng có thể được thực hiện trong pha hơi, pha lỏng, hoặc pha kép lỏng và hơi. Do tính chất cân bằng của phản ứng, việc thực hiện phản ứng trong pha hơi hoặc pha kép hơi và lỏng có thể tạo ra độ chuyển hóa cao hơn mỗi bước chuyển tiếp hoặc hiệu suất olefin cao hơn phản ứng trong pha lỏng, mà còn có thể đòi hỏi áp suất cao hơn.

Theo một số phương án, olefin có thể được điều chế theo các phương án được mô tả ở đây bằng cách thực hiện các phản ứng trong cột chưng cất vách phân chia có xúc tác, như được minh họa trên Fig.4. Fig.4 minh họa sơ đồ khối của quy trình được đơn giản hóa để phân hủy MTBE có xúc tác bằng cách sử dụng cột chưng cất vách phân chia. Dòng nạp MTBE 41 được đưa vào vị trí chính xác trên vùng phản ứng xúc tác 44 trong cột chưng cất vách phân chia chứa chất xúc tác 40 qua dòng chảy 43. Một dòng chảy nhỏ 42 chứa nước hoặc TBA cũng được đưa vào cột 40 trên vùng xúc tác

44. Sản phẩm phân hủy isobutylen được lấy ra khỏi cột 40 dưới dạng dòng đỉnh 45 cùng với các lượng nhỏ sản phẩm phụ, bao gồm DME và isobutan. Isobutylen trong dòng 45 có thể được thu hồi dưới dạng sản phẩm có độ tinh khiết trên 99,5%, như được mô tả trên đây, bằng cách sử dụng các sơ đồ tách khác nhau, như chưng cất (không được thể hiện). MTBE chưa phản ứng có thể được thu hồi bằng dòng bên 46 từ cột 40 và tái sinh trở lại qua dòng chảy 43. Dòng đáy 47 từ cột 40 bao gồm metanol, nước và cặn, và có thể được đưa vào cột chưng cất 48 để thu hồi metanol dưới dạng dòng đỉnh 49. Dòng đáy 50, chứa cặn và nước, có thể được xử lý và loại bỏ.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Toàn bộ các phản ứng phân hủy MTBE trong các ví dụ dưới đây được thực hiện trong thiết bị phản ứng dòng chảy xuống có tầng cố định chứa chất xúc tác có đường kính 0,5 in (1,27 cm) và chiều dài 21 in (53,34 cm). Thiết bị phản ứng có vùng gia nhiệt trên đỉnh và dưới đáy được điều khiển riêng rẽ. Thiết bị phản ứng tầng cố định được giữ thẳng đứng. Thể tích của chất xúc tác rắn được thử nghiệm vào khoảng 15 ml đối với mỗi ví dụ.

Ví dụ so sánh 1

Đất sét atapulgit dạng hạt (qua rây kích thước từ 16 đến 30) được nung ở 500°C trong 2 giờ. Quá trình nung này là cần thiết để duy trì tính nhất quán vật lý của hạt đất sét trong quá trình xử lý bằng axit flohydric (HF) trong nước.

Chất xúc tác đất sét atapulgit đã được flo hóa được điều chế theo theo phương pháp được mô tả trong patent Mỹ số 4,691,073. 34,2 g hạt đất sét atapulgit đã nung được xử lý trong dung dịch HF trong nước được điều chế bằng cách pha loãng 6,95 g HF 50% bằng 61,5 g nước khử ion ở nhiệt độ môi trường trong 1 giờ kết hợp thỉnh thoảng khuấy trộn. Sau khi lắng gạn dung dịch dư, đất sét được rửa hai lần bằng 80 ml nước khử ion. Đất sét ẩm được làm khô ở 100°C trong lò chân không trong 1 giờ và sau đó nung ở 500°C trong 2 giờ. Chất xúc tác đã nung ở đây được gọi là "F-ATT-1". Các tính chất vật lý của chất xúc tác tạo ra là $BET = 151 \text{ m}^2/\text{g}$; thể tích lỗ hấp phụ/giải hấp phụ nitơ toàn phần = 0,386 cc/g; và đường kính trung bình của lỗ bằng 10,2 nm.

15 ml chất xúc tác F-ATT-1 được nạp vào thiết bị phản ứng được mô tả trên

đây và thử nghiệm với nguyên liệu MTBE hỗn hợp thô chứa MTBE với lượng 95,9% trọng lượng. Nguyên liệu cũng chứa các lượng nhỏ của một số hợp chất rất không no như 1,3-butadien, trans-1,3-pentadien, cis-1,3-pentadien, 2-metyl-1,3-butadien, và các chất khác. Điều kiện thử nghiệm là 31psig (214kPa), 290°F (143,3°C), và tốc độ dòng chảy nguyên liệu xuống vận tốc không gian theo giờ của chất lỏng (LHSV) bằng 2,0. Kết quả của thử nghiệm được minh họa trên Fig.2.

Ví dụ so sánh 2

Chất xúc tác nhôm oxit-silic oxit được điều chế bằng phương pháp đồng kết tủa. Bột nhôm oxit-silic oxit khô được ép đùn thành hạt 3mm, mà được nung ở nhiệt độ khoảng 500°C trong 2 giờ. Hạt này được nghiền tới hạt nhỏ hơn qua rây cỡ 12-14. Chất xúc tác nhôm oxit-silic oxit dạng hạt chứa silic oxit với lượng 20%. Ở đây, chất xúc tác này được gọi là “KL7122.” Các tính chất vật lý của chất xúc tác này là BET=379,2m²/g; thể tích lỗ hấp phụ/giải hấp phụ nitơ toàn phần bằng 0,646m³/g; và đường kính lỗ trung bình 6,89 nm.

15ml chất xúc tác KL7122 được thử nghiệm trong các điều kiện giống như điều kiện được nêu trong Ví dụ so sánh 1, với cùng thiết bị phản ứng và nguyên liệu. Kết quả được minh họa trên Fig.2.

Đặc tính của hai chất xúc tác trong các Ví dụ so sánh 1 và 2 là tương tự. Cả hai chất xúc tác F-ATT-1 và KL7122 có hoạt tính ban đầu với độ chuyển hóa MTBE khoảng 85%, nhưng chúng bị mất hoạt tính rất nhanh. Chỉ sau khoảng 80 giờ hoạt động, độ chuyển hóa MTBE chỉ còn khoảng 20%.

Ví dụ 3

25,7g hạt nhôm oxit-silic oxit được mô tả trong Ví dụ so sánh 2 được xử lý bằng dung dịch HF trong nước được điều chế bằng cách pha loãng 2,79g HF 50% bằng 47,75g nước khử ion ở nhiệt độ môi trường trong 1 giờ kết hợp thỉnh thoảng khuấy trộn. Lượng HF được sử dụng chỉ bằng khoảng 53,4% lượng được sử dụng trong Ví dụ so sánh 1. Sau khi lắng gạn dung dịch dư, hạt nhôm oxit-silic oxit được rửa 4 lần bằng 60ml nước khử ion. Sau khi làm khô ở 100°C trong lò chân không trong 1 giờ, hạt được nung ở 500°C trong 2 giờ. Chất xúc tác nhôm oxit-silic oxit vô định hình được xử lý bằng HF ở đây được gọi là “F-KL7122-1”.

15ml chất xúc tác F-KL7122-1 được thử nghiệm theo cách tương tự như cách nêu trong Ví dụ so sánh 1. Kết quả cũng được minh họa trên Fig.2.

Hoạt tính ban đầu của chất xúc tác này tương tự với hoạt tính của chất xúc tác nêu trong các Ví dụ so sánh 1 và 2 (F-ATT-1 và KL7122). Tuy nhiên, như được thể hiện trên Fig.2, đặc tính của chất xúc tác nhôm oxit-silic oxit được xử lý bằng HF ưu việt hơn so với chất xúc tác so sánh (F-ATT-1 và KL7122). Tuổi thọ của chất xúc tác này dài gấp đôi để đạt được độ khử hoạt tính tương tự. Do đó, nhôm oxit-silic oxit được flo hóa là chất xúc tác cải tiến để phân hủy ete, như MTBE.

Ví dụ so sánh 4

Đất sét atapulgit dạng hạt khác (hạt qua rây cỡ 16-30) được nung ở 500°C trong 2 giờ. Chất xúc tác đất sét atapulgit đã được flo hóa được điều chế theo cách tương tự với Ví dụ so sánh 1. 32,2g hạt đất sét atapulgit đã nung được xử lý trong dung dịch HF trong nước được điều chế bằng cách pha loãng 6,54g HF 50% bằng 62,0g nước khử ion ở nhiệt độ môi trường trong 1 giờ, kết hợp thỉnh thoảng khuấy trộn. Sau khi lắng gạn dung dịch dư, đất sét được rửa ba lần bằng 70ml nước khử ion. Đất sét ẩm được làm khô ở 100°C trong lò chân không trong 1 giờ và sau đó nung ở 500°C trong 2 giờ. Chất xúc tác đã nung ở đây được gọi là “F-ATT-2.”

Nguyên liệu MTBE có độ tinh khiết cao (99,69% trọng lượng) được phân hủy trên chất xúc tác F-ATT-2. Nguyên liệu MTBE không chứa hợp chất có độ không bão hòa cao. Việc phân hủy được thực hiện trong các điều kiện tương tự (31psig (214kPa), 290°F (143,3°C)), tốc độ dòng liệu chảy xuống 2,0 LHSV) như Ví dụ so sánh 1. Kết quả của sự phân hủy được minh họa trên Fig.3.

Hoạt tính xúc tác ban đầu với độ chuyển hóa MTBE khoảng 90%. Hoạt tính xúc tác ổn định hơn rất nhiều so sánh với chất xúc tác F-ATT-1 của Ví dụ so sánh.

Tuy nhiên, kết quả thực nghiệm dự đoán hoạt tính xúc tác bằng 0 sau khoảng 1500 giờ hoạt động, về mặt thương mại, mục tiêu là độ chuyển hóa MTBE thường bằng khoảng 65%, và hoạt tính xúc tác giảm xuống dưới giá trị độ chuyển hóa này trong khoảng 400 giờ.

Ví dụ 5

Chất xúc tác nhôm oxit-silic oxit vô định hình được flo hóa được điều chế

theo cách tương tự với Ví dụ 3, cùng với lượng HF giảm. 26,92g hạt nhôm oxit-silic oxit được mô tả trong Ví dụ so sánh 2 được xử lý bằng dung dịch HF trong nước được điều chế bằng cách pha loãng 2,02g HF 50% bằng 47,18g nước khử ion ở nhiệt độ môi trường trong 1,5 giờ, kết hợp thỉnh thoảng khuấy trộn. Lượng HF được sử dụng chỉ bằng khoảng 37% lượng được sử dụng trong Ví dụ so sánh 1. Sau khi lắng gạn dung dịch dư, hạt nhôm oxit-silic oxit được rửa 4 lần bằng 60ml nước khử ion. Sau khi làm khô ở 100°C trong lò chân không trong 1 giờ, hạt được nung ở 500°C trong 2 giờ. Chất xúc tác oxit nhôm-oxit silic vô định hình được xử lý bằng LIF ở đây được gọi là “F-KL7122-2.” Các tính chất vật lý của chất xúc tác này là BET = 312,0m²/g; thể tích lỗ hấp phụ/giải hấp phụ nitơ toàn phần 0,635m³/g; và đường kính lỗ trung bình = 8,15nm.

15ml chất xúc tác F-KL7122-2 được thử nghiệm với MTBE có độ tinh khiết cao được sử dụng trong Ví dụ so sánh 4. Điều kiện khởi động ban đầu là 65psig (448,5kPa), 284°F (140°C) và LHSV=2,0. Điều kiện hoạt động được điều chỉnh trong quá trình chạy thử nghiệm như được nêu trong phần kết quả như được thể hiện trên Fig.3.

Đặc tính của chất xúc tác nhôm oxit-silic oxit được xử lý bằng HF là ưu việt hơn đặc tính của chất xúc tác đất sét trong Ví dụ so sánh 4. Sự mất hoạt tính xúc tác là ít hoặc bằng 0 trong toàn bộ thời gian chu trình (1659 giờ). Khoảng thời gian sống thiết kế của chất xúc tác này ít nhất bằng 1 năm hoặc dài hơn.

Ngoài ra, cần lưu ý rằng chất xúc tác nhôm oxit-silic oxit được xử lý bằng HF được mô tả trong các Ví dụ 3 và 5, khi so sánh với chất xúc tác đất sét, có thể được tái sinh bằng cách nung ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 400°F đến 600°F trong không khí. Khả năng tái sinh của chất xúc tác nhôm oxit-silic oxit tổng hợp vô định hình được xử lý bằng HF được mô tả ở đây có thể làm giảm lượng chất thải được tạo ra do việc thay mới chất xúc tác, trong số các ích lợi khác.

Như được mô tả trên đây, chất xúc tác nhôm oxit-silic oxit tổng hợp vô định hình được xử lý bằng axit flohydric như được mô tả ở đây có thể được sử dụng phân hủy rượu và ete để tạo thành olefin. Theo một nhóm các phương án, chất xúc tác nhôm oxit-silic oxit tổng hợp vô định hình được xử lý bằng axit flohydric như được

mô tả ở đây có thể được sử dụng để phân hủy alkyl tert-alkyl ete để tạo thành tert-olefin, như isobutylen, isoamylene, và các chất khác.

Có lợi ở chỗ các phương án được mô tả ở đây có thể tạo ra chất xúc tác có thể được sử dụng đối với các phản ứng phân hủy có độ dài chu kỳ kéo dài, theo một số phương án, thời gian mất hoạt tính lên tới 2 năm hoặc hơn. Tuổi thọ kéo dài có thể dẫn đến việc giảm chi phí sản xuất olefin, bao gồm giảm chi phí chất xúc tác cũng như giảm chi phí tiêu hủy chất xúc tác. Ngoài ra, các phương án về chất xúc tác được mô tả ở đây có thể có một hoặc nhiều tính nhất quán về mặt vật lý tốt, tốc độ mài mòn thấp, và cường độ chịu nén cao. Ngoài ra, việc điều chế chất xúc tác được mô tả ở đây có thể sử dụng các nguyên liệu thô với lượng giảm đáng kể, như axit flohydric, khi so sánh với chất xúc tác đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này, do đó, làm giảm chi phí điều chế chất xúc tác và giảm chi phí tiêu hủy nguyên liệu thô.

Mặc dù bản mô tả bao gồm một số phương án giới hạn nhưng chuyên gia trong lĩnh vực này, dựa vào bản mô tả này, sẽ nhận thấy rằng các phương án ưu tiên khác có thể được tạo ra mà không nằm ngoài phạm vi của bản mô tả sáng chế này. Do đó, phạm vi của sáng chế chỉ giới hạn ở các yêu cầu bảo hộ đính kèm.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất olefin từ ít nhất một trong số rượu và ete, quy trình này bao gồm các bước sau:

cho ít nhất một trong số rượu và ete tiếp xúc với chất xúc tác nhôm oxit - silic oxit tổng hợp vô định hình được làm ngộ độc chọn lọc trong điều kiện phân hủy để tạo ra olefin;

trong đó chất xúc tác nhôm oxit - silic oxit tổng hợp vô định hình này được điều chế bằng quy trình bao gồm các bước sau:

cho chất xúc tác nhôm oxit - silic oxit tổng hợp vô định hình tiếp xúc với chất độc ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0°C đến 200°C;

rửa chất xúc tác nhôm oxit - silic oxit tổng hợp vô định hình được làm ngộ độc chọn lọc bằng dung môi bao gồm nước, rượu, axeton, hoặc hỗn hợp của chúng;

sấy khô chất xúc tác nhôm oxit - silic oxit tổng hợp vô định hình được làm ngộ độc chọn lọc đã rửa;

nung chất xúc tác nhôm oxit - silic oxit tổng hợp vô định hình được làm ngộ độc chọn lọc đã sấy khô ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 200°C đến 600°C; và

trong đó các nguyên tố gây độc chọn lọc được chọn từ nhóm bao gồm Na, K, Rb, Cs, Cu, Pb, Cr, Sn, Zn, Ti, Bi, Mo, La, Ce, và Ac.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó chất xúc tác nhôm oxit - silic oxit tổng hợp vô định hình được làm ngộ độc chọn lọc chứa từ khoảng 2% trọng lượng đến khoảng 98% trọng lượng silic oxit.

3. Quy trình theo điểm 1, trong đó chất xúc tác nhôm oxit - silic oxit tổng hợp vô định hình được làm ngộ độc chọn lọc còn chứa tối đa 10% trọng lượng ít nhất một trong số Ti, Zr, Hf, Ta, và Nb.

4. Quy trình theo điểm 1, trong đó ít nhất một trong số rượu và ete bao gồm một hoặc nhiều methyl tert-butyl ete bậc ba, rượu butylic bậc ba, sec-butyl methyl ete, etyl tert-butyl ete bậc ba, tert-amyl etyl ete, diisopropyl ete, rượu isopropylic, etanol, và diethyl ete; và trong đó olefin này bao gồm ít nhất một trong số isobutylen, isoamylen, propylen và etylen.

5. Quy trình theo điểm 1, trong đó bước cho ít nhất một trong số rượu và ete được tiến hành với sự có mặt lên tới 5% trọng lượng đương lượng nước, tính theo tổng lượng của đương lượng ete và nước.

6. Quy trình sản xuất isobutylen từ metyl butyl ete bậc ba, quy trình này bao gồm các bước sau:

cấp metyl butyl ete bậc ba (MTBE) vào thiết bị phản ứng có ít nhất một khu vực phản ứng chứa chất xúc tác nhôm oxit - silic oxit tổng hợp vô định hình được làm ngộ độc chọn lọc;

cho MTBE tiếp xúc với chất xúc tác nhôm oxit - silic oxit tổng hợp vô định hình được làm ngộ độc chọn lọc trong điều kiện phân hủy để tạo ra dòng ra từ thiết bị phản ứng chứa isobutylen, MTBE chưa phản ứng, các sản phẩm nặng, và metanol;

cấp dòng ra từ thiết bị phản ứng vào cột chưng cất thứ nhất;

tách isobutylen khỏi MTBE chưa phản ứng, các sản phẩm nặng, và metanol trong cột chưng cất thứ nhất để thu hồi phần đáy thứ nhất chứa, các sản phẩm nặng, MTBE chưa phản ứng, và metanol và phân đoạn đỉnh giàu isobutylen;

trong đó chất xúc tác nhôm oxit - silic oxit tổng hợp vô định hình được điều chế bằng quy trình bao gồm các bước sau:

cho chất xúc tác nhôm oxit - silic oxit tổng hợp vô định hình tiếp xúc với chất độc ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0°C đến 200°C;

rửa chất xúc tác nhôm oxit - silic oxit tổng hợp vô định hình được làm ngộ độc chọn lọc bằng dung môi bao gồm nước, rượu, axeton, hoặc hỗn hợp của chúng;

sấy khô chất xúc tác nhôm oxit - silic oxit tổng hợp vô định hình được làm ngộ độc chọn lọc đã rửa;

nung chất xúc tác nhôm oxit - silic oxit tổng hợp vô định hình được làm ngộ độc chọn lọc đã sấy khô ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 200°C đến 600°C; và

trong đó các nguyên tố gây ngộ độc chọn lọc được chọn từ nhóm bao gồm Na, K, Rb, Cs, Cu, Pb, Cr, Sn, Zn, Ti, Bi, Mo, La, Ce, và Ac.

7. Quy trình theo điểm 6, trong đó quy trình này còn bao gồm bước:

cấp phân đoạn đáy thứ nhất chứa MTBE chưa phản ứng, các sản phẩm nặng, và metanol vào cột chưng cất thứ hai; và

tách riêng MTBE chưa phản ứng khỏi các sản phẩm nặng và metanol trong cột chưng cất thứ hai để thu hồi phân đoạn đỉnh giàu MTBE và phân đoạn đáy thứ hai chứa các sản phẩm nặng và metanol.

8. Quy trình theo điểm 7, trong đó quy trình này còn bao gồm bước tuần hoàn ít nhất là một phần của phân đoạn đỉnh giàu MTBE vào thiết bị phản ứng.

9. Quy trình theo điểm 7, trong đó quy trình này còn bao gồm bước:

cấp phân đoạn đáy thứ hai chứa metanol và các sản phẩm nặng vào cột chưng cất thứ ba; và

tách riêng metanol và các sản phẩm nặng để tạo ra phân đoạn đỉnh giàu metanol và phân đoạn đáy giàu các sản phẩm nặng.

10. Quy trình theo điểm 6, trong đó chất xúc tác nhôm oxit - silic oxit tổng hợp vô định hình được làm ngộ độc chọn lọc chứa từ khoảng 2% trọng lượng đến khoảng 98% trọng lượng silic oxit.

11. Quy trình theo điểm 6, trong đó chất xúc tác nhôm oxit - silic oxit tổng hợp vô định hình được làm ngộ độc chọn lọc còn chứa tối đa 10% trọng lượng ít nhất một trong số Ti, Zr, Hf, Ta, và Nb.

12. Quy trình theo điểm 6, trong đó quy trình này còn bao gồm cấp tối đa 1,5% trọng lượng đương lượng nước vào thiết bị phản ứng, tính theo tổng lượng đương lượng của MTBE và nước.

13. Chất xúc tác hữu ích để phân hủy ete và rượu để tạo ra các olefin, chất xúc tác này là chất xúc tác nhôm oxit - silic oxit tổng hợp vô định hình được làm ngộ độc chọn lọc; trong đó chất xúc tác nhôm oxit - silic oxit tổng hợp vô định hình được điều chế bằng quy trình bao gồm các bước sau:

cho chất xúc tác nhôm oxit - silic oxit tổng hợp vô định hình tiếp xúc với chất độc ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0°C đến 200°C;

rửa chất xúc tác nhôm oxit - silic oxit tổng hợp vô định hình được làm ngộ độc chọn lọc bằng dung môi bao gồm nước, rượu, axeton, hoặc hỗn hợp của chúng;

sấy khô chất xúc tác nhôm oxit - silic oxit tổng hợp vô định hình được làm ngộ độc chọn lọc đã rửa;

nung chất xúc tác nhôm oxit - silic oxit tổng hợp vô định hình được làm ngộ độc chọn lọc đã sấy khô ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 200°C đến 600°C; và

trong đó các nguyên tố gây độc chọn lọc được chọn từ nhóm bao gồm Na, K, Rb, Cs, Cu, Pb, Cr, Sn, Zn, Ti, Bi, Mo, La, Ce, và Ac.

14. Chất xúc tác theo điểm 13, trong đó chất xúc tác nhôm oxit - silic oxit tổng hợp vô định hình chứa từ 2 đến 98% trọng lượng silic oxit.

15. Chất xúc tác theo điểm 13, trong đó chất xúc tác này còn chứa tối đa 10% trọng lượng ít nhất một trong số Ti, Zr, Hf, Ta, và Nb.

16. Chất xúc tác theo điểm 13, trong đó chất xúc tác này được điều chế bằng quy trình bao gồm bước:

cho chất xúc tác nhôm oxit - silic oxit tổng hợp vô định hình tiếp xúc với hợp chất gây độc chọn lọc trong điều kiện để phản ứng ở vị trí axit trên chất xúc tác nhôm oxit - silic oxit tổng hợp vô định hình với hợp chất gây độc chọn lọc để tạo ra chất xúc tác nhôm oxit - silic oxit tổng hợp vô định hình được làm ngộ độc chọn lọc.

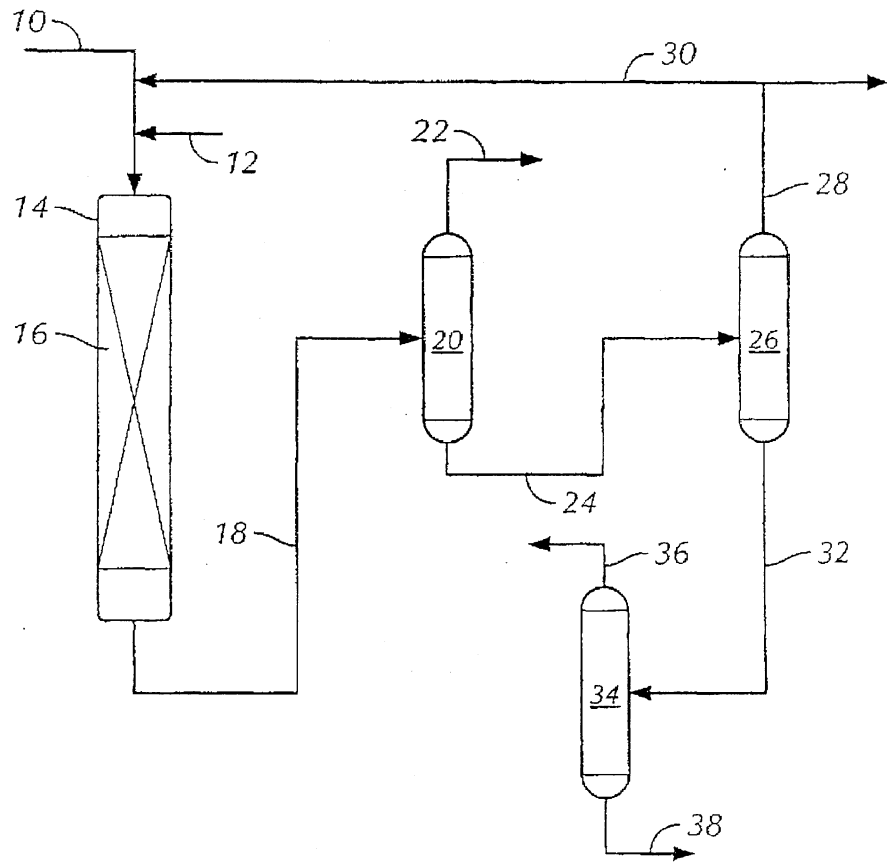


FIG. 1

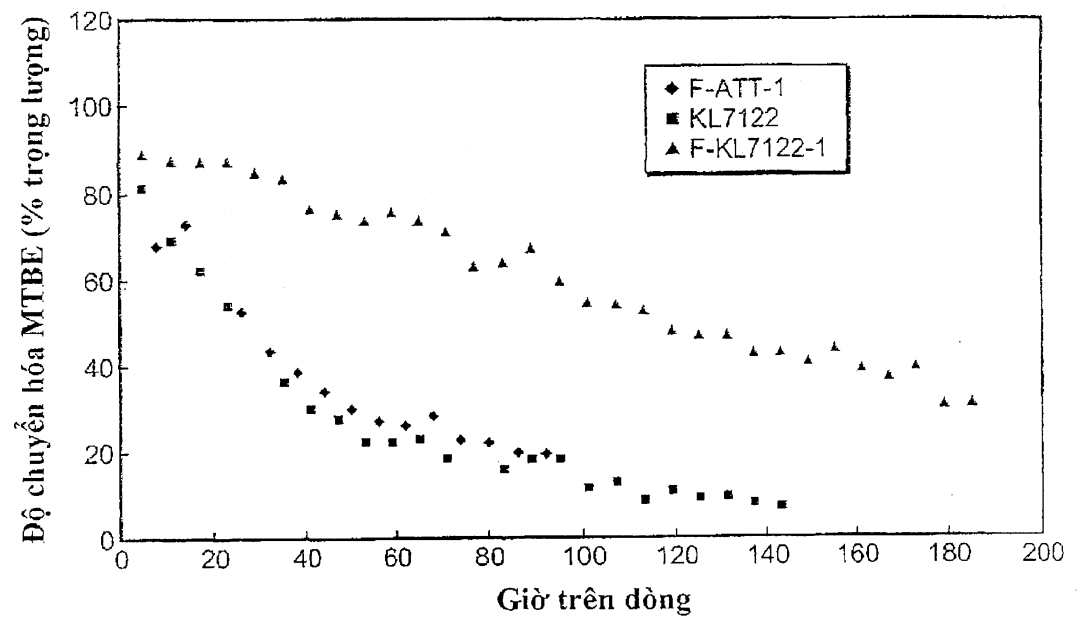


FIG. 2

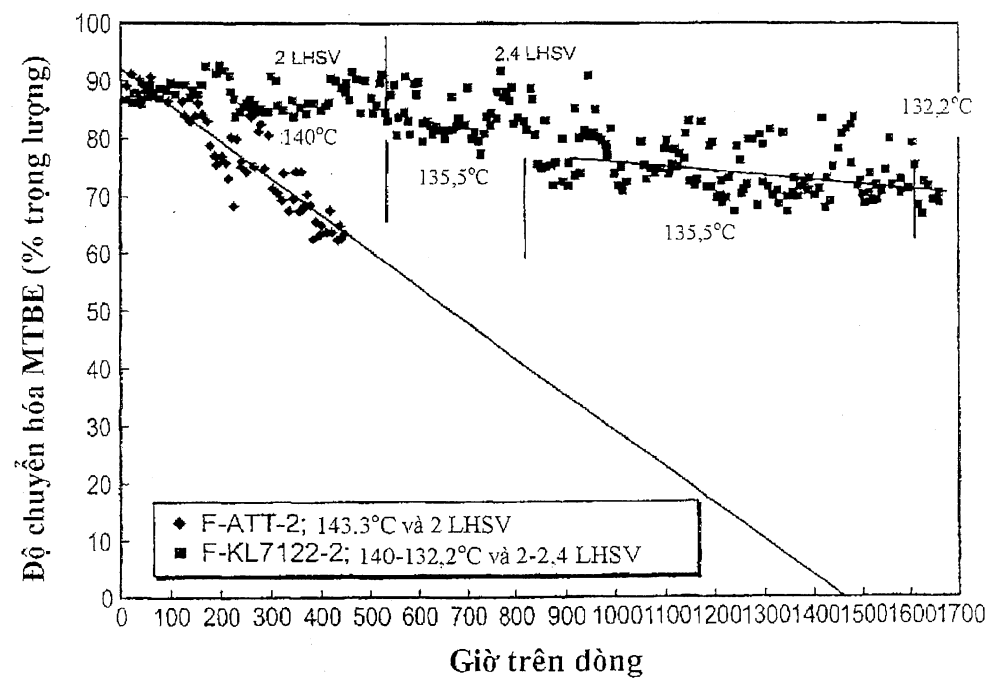


FIG. 3

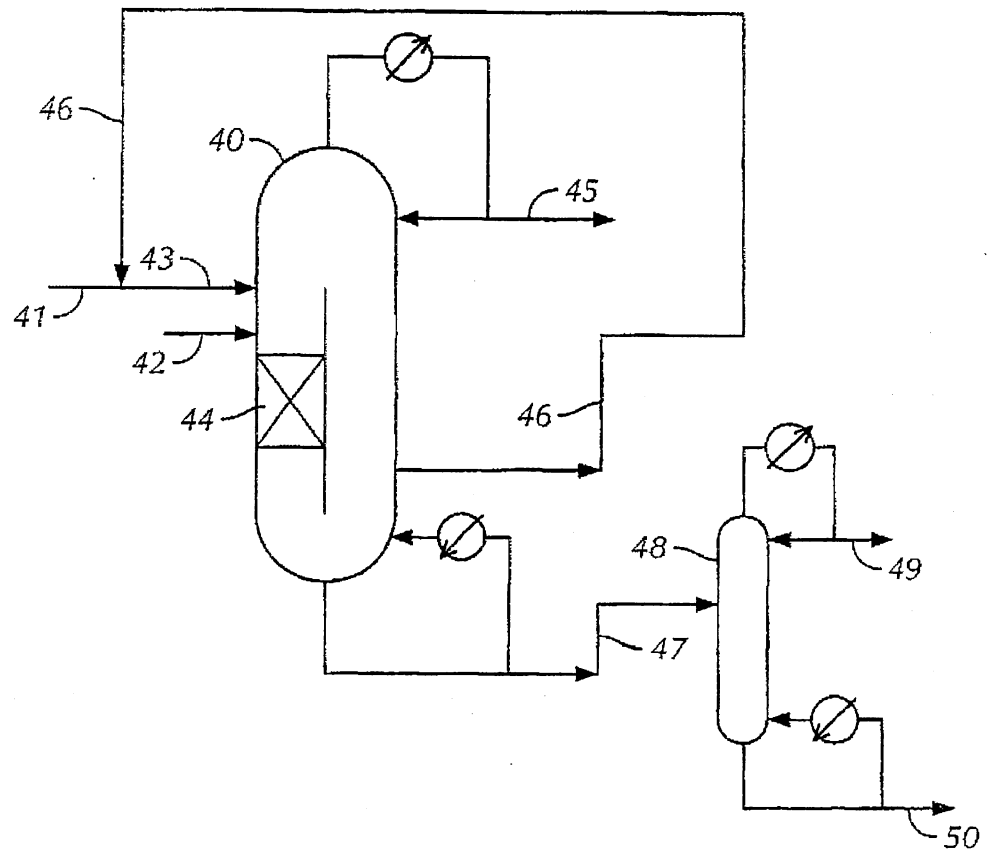


FIG. 4