



(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)



1-0029075

(51)^{2020.01} C07C 29/00; B01J 23/835; B01J 23/888; (13) B
B01J 25/02; B01J 27/188; C07C 31/20;
B01J 35/00; B01J 37/00; B01J 37/04;
C07C 29/132; B01J 23/30; B01J 27/19

(21) 1-2017-01647

(22) 23/09/2015

(86) PCT/CN2015/090321 23/09/2015

(87) WO/2016/045583 31/03/2016

(30) 201410512704.7 28/09/2014 CN

(45) 25/08/2021 401

(43) 25/10/2017 355A

(73) 1. CHANGCHUN MEIHE SCIENCE AND TECHNOLOGY DEVELOPMENT
CO., LTD (CN)

West Zhongyan Road, Economic Development Zone, Luyuan District Changchun,
Jilin 130113, China

2. THE COCA-COLA COMPANY (US)

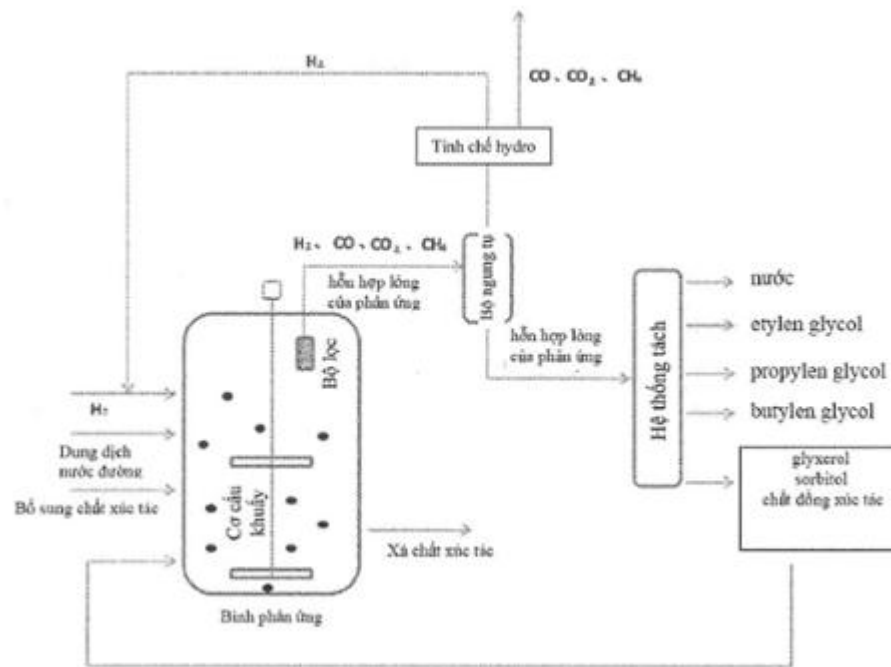
One Coca-Cola Plaza N.W., Atlanta, Georgia 30313, United States of America

(72) LIU, Jing (CN); QI, Hongbin (CN); REN, Haiyu (CN); PRAKASH, Indra (US); SHI,
Yu (US).

(74) Công ty TNHH Sở hữu công nghiệp Sao Bắc Đẩu (SAO BAC DAU IP CO.,LTD)

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT DIOL

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất diol. Trong phương pháp này, sacarit và hydro làm các vật liệu thô được cho tiếp xúc với chất xúc tác trong nước để điều chế diol. Chất xúc tác được dùng là chất xúc tác composit được tạo thành từ chất xúc tác chính và chất đồng xúc tác, trong đó chất xúc tác chính là hợp kim chịu axit không tan trong nước; và chất đồng xúc tác là vonframat tan được và/hoặc hợp chất vonfram tan được. Phương pháp sử dụng hợp kim chịu axit, ổn định và giá thành hạ không cần tác nhân hỗ trợ làm chất xúc tác chính, và có thể đảm bảo sản lượng của diol cao trong khi chi phí sản xuất là tương đối thấp.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất diol.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Etylen glycol, là monome quan trọng đối với polyeste để sản xuất chai và polyeste để sản xuất sợi, có thị trường ứng dụng rất rộng. Propylen glycol có thể được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp thực phẩm, dược phẩm và mỹ phẩm. Đã từ lâu, diol như là etylen glycol và propylen glycol chủ yếu được sản xuất sử dụng olefin trên cơ sở dầu mỏ làm các vật liệu khởi đầu, bằng các phương pháp như là phương pháp hai bước gồm oxy hóa và hydrat hóa. Tuy nhiên, do các nguồn dầu mỏ đang dần cạn kiệt, việc sử dụng các vật liệu khởi đầu có thể tái tạo được để điều chế diol có nhiều triển vọng thương mại lớn.

Quy trình sản xuất etylen glycol bằng quá trình hydrocracking một bước có xúc tác, sử dụng đường tan được làm vật liệu khởi đầu, đã được bộc lộ trong lĩnh vực kỹ thuật. Quy trình đơn giản và vật liệu khởi đầu phong phú, do vậy mà quy trình có triển vọng cho việc sản xuất thương mại với quy mô lớn. Tuy nhiên, quy trình có các hạn chế khác nhau. Ví dụ, các vật liệu đường khởi đầu ở nồng độ thấp (ví dụ, WO 2013015955 A, CN 102020531 A), kim loại quý hoặc kết hợp của kim loại quý và kim loại rẻ tiền được sử dụng làm chất xúc tác (ví dụ, US 4496780 A, CN 102643165 A, CN 103420797 A), sản lượng etylen glycol là thấp (ví dụ, US 4496780 A, CN 102731259 A, CN 103420787 A, CN 101735014 A, CN 101613253 A, CN 103667365 A), v.v., do vậy mà chi phí sản xuất etylen glycol là quá cao, hoạt tính xúc tác không ổn định, và sản xuất liên tục là không thể.

Nghiên cứu đã cho thấy rằng trong quy trình sản xuất diol bằng quá trình hydrocracking một bước có xúc tác của đường tan được, vật liệu đường khởi đầu

rất dễ dàng trải qua các phản ứng phụ như là thủy phân dưới các điều kiện pha nước nhiệt độ cao, tạo ra các chất nền phân tử nhỏ như là axit axetic, axit lactic, axit formic, furan, các aldehyt và các rượu v.v., dẫn đến làm tăng tính axit của hệ thống (Sevilla M, Fuertes A B. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides. Chemistry-A European Journal. 2009, 15(16): 4195-4203). Đồng thời, các polyme được hình thành bằng cách polyme hóa ngưng tụ thêm các aldehyt và các rượu v.v. được sản xuất sẽ chặn các lỗ xốp của chất xúc tác, và điều này sẽ làm giảm hoạt tính xúc tác của chất xúc tác, thời gian có tác dụng và tính chọn lựa cũng như tính ổn định vận hành thời gian dài của hệ phản ứng; kết quả là quy trình có tính khả thi thương mại kém, và không thể được sử dụng cho sản xuất liên tục, với quy mô lớn. Đồng thời, việc sản xuất sản phẩm phụ cũng dẫn đến giảm sản lượng diol. Đã được bộc lộ trong đơn yêu cầu cấp Patent hiện hành là 40-60% vật liệu đường khởi đầu sẽ trải qua phản ứng phụ thủy phân (Patent US số 5107018, CN 101781167 A, CN 101781171 A, CN 101781166 A).

Khi nồng độ của vật liệu đường khởi đầu cao, dưới các điều kiện pha nước nhiệt độ cao, trước hết nó dễ dàng trải qua quá trình polyme hóa và do đó chặn các kênh có chất xúc tác, dẫn đến rút ngắn thời gian tác dụng của chất xúc tác, và làm tăng chi phí sản xuất diol, và vì lý do này các yêu cầu đối với hoạt tính xúc tác của chất xúc tác là cao hơn để cho vật liệu đường khởi đầu được hydrocracking trước khi nó trải qua quá trình polyme hóa. Tiếp theo, axit ở nồng độ cao hơn được sản xuất dễ dàng hơn, và vì lý do này các yêu cầu đối với độ bền với axit của chất xúc tác là cao hơn. Do đó, trong hầu hết các đơn yêu cầu cấp Patent hiện hành, đường ở nồng độ thấp được sử dụng làm vật liệu khởi đầu. Ví dụ, CN 102190562 A và CN 101735014 A dùng chất xúc tác composit được hình thành từ hợp chất vonfram và thành phần hoạt tính, và monosacarit chứa 1% glucoza v.v. được hòa tan trong nước làm vật liệu khởi đầu, và sản lượng etylen glycol nằm trong khoảng từ 30 đến 45%. CN 103420796 A dùng chất xúc tác composit của Ru/C và axit vonframic, và monosacarit chứa 1% glucoza v.v.

được hòa tan trong nước làm vật liệu khởi đầu; chất xúc tác được tái sử dụng không liên tục, và sản lượng etylen glycol nằm trong khoảng từ 52 đến 57%. CN 102731258 A dùng chất xúc tác được hỗ trợ bằng Ni-W₂C/AC, và 18% glucoza làm vật liệu khởi đầu, và sản lượng diol nằm trong khoảng từ 50 đến 60%, trong đó sản lượng etylen glycol bằng 55%. Các đơn yêu cầu cấp patent này cho sản lượng etylen glycol tốt, nhưng có các nhược điểm sau do nồng độ thấp của vật liệu đường khởi đầu được sử dụng: Trước tiên, nồng độ glucoza nằm trong khoảng từ 1 đến 18%, do vậy mà hệ phản ứng chứa lượng nước lớn; điểm sôi của etylen glycol là cao hơn so với điểm sôi của nước, bằng 197,3°C, do vậy mà khi việc tách bằng tinh cất được thực hiện, hệ thống trước tiên phải tiêu thụ lượng nhiệt lớn trong việc chưng cất nước, dẫn đến chi phí cho việc tách cao, do vậy mà sản xuất không có tính kinh tế. Thứ hai, tất cả các đơn yêu cầu cấp patent này sử dụng cacbon được hoạt hóa làm tác nhân hỗ trợ, nhưng cacbon được hoạt hóa dễ dàng trải qua phản ứng hydro hóa ở các điều kiện nhiệt độ cao với sự có mặt của hydro, do đó bị metan hóa (US2002/0169344). Đơn yêu cầu cấp Patent hiện hành số CN 102643165 A đã bộc lộ việc sử dụng 40 - 60% glucoza làm vật liệu khởi đầu, và sản lượng diol nằm trong khoảng từ 50 đến 60%; tuy nhiên, đơn này sử dụng Ru/C với việc hỗ trợ của cacbon được hoạt hóa làm chất xúc tác; sử dụng kim loại quý làm chất xúc tác sẽ làm cho chi phí sản xuất cao, có rủi ro là cacbon được hoạt hóa bị metan hóa, và tính ổn định vận hành liên tục của đơn này là chưa được biết đến.

Trong các quy trình để sản xuất diol bằng quá trình hydrocracking một bước có xúc tác của đường tan được, chất xúc tác thường được sử dụng gồm có kim loại rẻ tiền (như là niken) và các kim loại quý. Trong trường hợp mà chất xúc tác chứa niken được sử dụng làm chất xúc tác, khi tính axit của hệ phản ứng tăng do vật liệu đường khởi đầu trải qua phản ứng phụ thủy phân, niken sẽ trải qua phản ứng, giải phóng hydro và tạo ra ion niken Ni²⁺, do vậy mà chất xúc tác chứa niken hòa tan chậm, làm mất hoạt tính hydro hóa của nó. Đã có báo cáo trong tài liệu chuyên ngành là độ pH của hệ phản ứng có thể được điều chỉnh

đến 7 hoặc cao hơn để duy trì tính ổn định của chất xúc tác chứa niken (CN 103667365 A). Dưới các điều kiện độ pH cao, sản lượng propylen glycol sẽ tăng đáng kể trong khi sản lượng etylen glycol sẽ giảm đáng kể (Patent US số 5107018, CN 101781167 A, CN 101781171 A, CN 101781166 A); đồng thời, các axit được tạo ra trong phản ứng phụ thủy phân như là axit formic, axit axetic và axit lactic sẽ tăng, và tổng số sản lượng diol sẽ sụt giảm (CN 101544537 A). Li Yan và cộng sự đã phát hiện ra rằng dưới các điều kiện axit có độ pH < 5, vật liệu đường khởi đầu ở trong trạng thái ổn định hơn, và cơ bản là không trải qua phản ứng phụ thủy phân (Li Yan, Shen Canqiu và cộng sự, Research on the decomposition mechanism of sucrose in impure sugar solutions, China Beet and Sugar, 1996(2): 11-16); do đó, sản lượng diol của hệ thống hydrocracking đối với đường có thể được tăng nếu hệ này vận hành dưới các điều kiện axit. Khi kim loại quý như là Ru hoặc Pt được sử dụng làm chất xúc tác, nó có thể tồn tại một cách ổn định dưới các điều kiện độ pH thấp, nhưng sẽ làm tăng đáng kể chi phí sản xuất diol. Để làm giảm lượng kim loại quý được sử dụng và làm tăng hoạt tính xúc tác của nó, người ta lựa chọn các tác nhân hỗ trợ với diện tích bề mặt riêng cao để cố định và phân tán nó. Ví dụ về các tác nhân hỗ trợ thường được sử dụng là oxit vô cơ như là nhôm oxit, silic oxit và magiê oxit, mà không ổn định dưới các điều kiện axit, và dễ dàng trải qua phản ứng trung hòa và hòa tan trong hệ phản ứng, dẫn đến sụt giảm sản lượng diol (CN 103159587 A); một ví dụ khác là cacbon được hoạt hóa (CN 103420796 A, CN 102643165 A, CN 102731258 A, CN 101613253 A), mà dễ dàng trải qua phản ứng hydro hóa và bị metan hóa ở các điều kiện nhiệt độ cao với sự có mặt của hydro.

Tóm lại, cần có phương pháp sản xuất diol mới. Diol được sản xuất với giá thành thấp thông qua việc sử dụng chất xúc tác chịu axit, rẻ và ổn định.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp sản xuất diol. Sáng chế sử dụng hợp kim chịu axit, rẻ và ổn định, mà không cần tác nhân hỗ trợ, làm chất xúc tác chính để điều chế diol.

Giải pháp kỹ thuật theo sáng chế là như sau:

Phương pháp sản xuất diol, phương pháp này sử dụng đường và hydro làm các vật liệu khởi đầu, được đưa vào tiếp xúc với chất xúc tác trong nước để điều chế diol; chất xúc tác được sử dụng là chất xúc tác composit, được tạo thành từ chất xúc tác chính và chất đồng xúc tác,

trong đó

chất xúc tác chính là hợp kim chịu axit không tan trong nước;

chất đồng xúc tác là muối của axit vonframic tan được và/hoặc hợp chất vonfram không tan được.

Tốt hơn là, diol là etylen glycol.

Sáng chế sử dụng hợp kim chịu axit, rẻ và ổn định, mà không cần tác nhân hỗ trợ và không tan trong nước, làm chất xúc tác chính, được sử dụng kết hợp với chất đồng xúc tác của muối của axit vonframic tan được và/hoặc hợp chất vonfram không tan được, để xúc tác đường làm chất xúc tác composit để thu được diol; sản lượng diol, cụ thể là etylen glycol, có thể được đảm bảo ở chi phí sản xuất thấp. Hợp kim chịu axit, không tan trong nước theo sáng chế là ổn định dưới các điều kiện axit, và không cần bổ sung kiềm vào hệ phản ứng để trung hòa axit được hình thành do thủy phân đường. Khi phương pháp theo sáng chế được sử dụng trong sản xuất công nghiệp liên tục, việc sử dụng chất xúc tác chính gồm hợp kim chịu axit này là đặc biệt quan trọng để vận hành ổn định, trong thời gian dài của hệ thống và để kiểm soát chi phí sản xuất.

Tốt hơn là, khi etylen glycol được điều chế bằng phương pháp được mô tả trên đây, độ pH của hệ phản ứng nằm trong khoảng từ 1 đến 7; tốt hơn nữa là độ pH của hệ phản ứng nằm trong khoảng từ 3 đến 6. Bằng cách giữ độ pH của hệ

thông < 7 , không chỉ có thể tránh được phản ứng phụ thủy phân của vật liệu đường khởi đầu trong quá trình phản ứng, do đó giảm lượng của vật liệu đường khởi đầu được tiêu thụ trong sản xuất etylen glycol, mà cả thời gian có tác dụng của chất xúc tác được đảm bảo, do vậy mà chi phí sử dụng chất xúc tác có thể được giảm, tính ổn định khi vận hành liên tục trong thời gian dài của hệ phản ứng có thể được đảm bảo; đồng thời, sản lượng etylen glycol cao, và hiệu suất của axit hữu cơ và các polyme là thấp. Nếu axit được sản xuất trong quá trình phản ứng là không đủ để duy trì độ pH thấp, axit vô cơ hoặc axit hữu cơ như là axit lactic, axit formic và axit axetic có thể được bổ sung vào hệ thống để điều chỉnh độ pH của hệ phản ứng. Thông thường, axit hữu cơ hoặc axit vô cơ được bổ sung cùng với vật liệu đường khởi đầu.

Tốt hơn là, đường được lựa chọn từ một hoặc nhiều trong số monosacarit, disacarit và oligosacarit chứa năm cacbon, monosacarit, disacarit và oligosacarit chứa sáu cacbon, polysacarit chứa năm cacbon tan được, và polysacarit chứa sáu cacbon tan được. Các nguồn ban đầu của vật liệu đường khởi đầu bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, chất nền trên cơ sở đường như là củ cải và mía, chất nền trên cơ sở tinh bột như là ngô, lúa mỳ, lúa mạch và sắn, chất nền trên cơ sở lignoxenluloza như là rơm cây ngô, lõi ngô, rơm lúa mỳ, bã mía và cây lấy gỗ, phế thải công nghiệp chứa xenluloza như là bã lõi ngô, hoặc chất nền polysacarit gồm có tảo, v.v.. Trong bối cảnh sáng chế, polysacarit chứa năm cacbon tan được và polysacarit chứa sáu cacbon tan được là polysacarit chứa năm cacbon và polysacarit chứa sáu cacbon mà có thể hòa tan dưới các điều kiện phản ứng của sáng chế, không chỉ polysacarit chứa năm cacbon và polysacarit chứa sáu cacbon là có thể hòa tan ở nhiệt độ trong phòng.

Tốt hơn là, đường phản ứng với hydro ở dạng dung dịch nước đường (được viết tắt là dung dịch đường), và dung dịch nước đường có nồng độ nằm trong khoảng từ 5 đến 60% theo trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 20 đến 50% theo trọng lượng. Trong vận hành liên tục, dung dịch đường có thể là

được nạp liên tục bằng thiết bị là bơm phân phối. Theo sáng chế, chất xúc tác phù hợp được lựa chọn sao cho giới hạn được ấn định trên nồng độ vật liệu đường khởi đầu bởi hệ phản ứng là nhỏ hơn; dung dịch đường có nồng độ cao có thể là được sử dụng làm vật liệu khởi đầu, và điều này sẽ làm giảm đáng kể chi phí sản xuất diol, cụ thể là etylen glycol, do đó thực hiện được việc sản xuất diol với quy mô lớn và có hiệu quả kinh tế.

Hơn nữa, hợp kim chịu axit bao gồm niken, một hoặc nhiều nguyên tố đất hiếm, thiếc và nhôm; phần theo trọng lượng của các thành phần này tốt hơn là lần lượt bằng 10 - 90 phần, 1 - 5 phần, 1 - 60 phần và 5 - 9 phần.

Trong bối cảnh sáng chế, các nguyên tố đất hiếm là để chỉ chung cho 17 nguyên tố hóa học, với số nguyên tử 21, 39 và 57 - 71, trong nhóm IIIB của bảng tuần hoàn, gồm có lantan (La), xeri (Ce) và samari (Sm) v.v..

Tốt hơn nữa là, hợp kim chịu axit bao gồm niken, một hoặc nhiều nguyên tố đất hiếm, thiếc, nhôm và vonfram; phần theo trọng lượng của các thành phần này tốt hơn là lần lượt bằng 10 - 90 phần, 1 - 5 phần, 1 - 60 phần, 5 - 9 phần và 1 - 90 phần.

Tốt hơn nữa là, hợp kim chịu axit bao gồm niken, một hoặc nhiều nguyên tố đất hiếm, thiếc, nhôm, vonfram và molypden; phần theo trọng lượng của các thành phần này tốt hơn là lần lượt bằng 10 - 90 phần, 1 - 5 phần, 1 - 60 phần, 5 - 9 phần, 1 - 90 phần và 0,5 - 20 phần.

Tốt nhất là, hợp kim chịu axit bao gồm niken, một hoặc nhiều nguyên tố đất hiếm, thiếc, nhôm, vonfram, molypden, và bo hoặc phospho; phần theo trọng lượng của các thành phần này tốt hơn là lần lượt bằng 10 - 90 phần, 1 - 5 phần, 1 - 60 phần, 5 - 9 phần, 1 - 90 phần, 0,5 - 20 phần và 0,01 - 5 phần.

Tốt hơn là, muối của axit vonframic tan được là một hoặc nhiều trong số amoni vonframat, natri vonframat và natri phosphovonframat; hợp chất vonfram không tan được là vonfram trioxit và/hoặc axit vonframic.

Chất xúc tác chính được trộn với nước và sau đó bổ sung vào bình phản ứng.

Tốt hơn là, lượng của chất xúc tác chính được sử dụng nằm trong khoảng từ 0,01 đến 10 lần lượng của đường được nạp mỗi giờ.

Tốt hơn là, phản ứng được tiến hành theo cách liên tục.

Tốt hơn là, lượng của chất xúc tác chính được bổ sung là: chất xúc tác chính nằm trong khoảng từ 0,01 đến 5kg được bổ sung cho mỗi 1000kg đường được nạp. Việc bổ sung chất xúc tác có thể được thực hiện bằng cách xả ra một phần của chất xúc tác cũ thông qua van xả chất xúc tác (thông thường ở đáy của bình phản ứng), sau đó bổ sung lượng tương tự của chất xúc tác mới thông qua van nạp chất xúc tác (thông thường ở đáy của bình phản ứng).

Chất đồng xúc tác tan được có thể được bổ sung trước tiên vào dung dịch đường, sau đó các chất này có thể được bổ sung vào bình phản ứng cùng nhau. Tốt hơn là, lượng của chất đồng xúc tác tan được sử dụng nằm trong khoảng từ 0,01 đến 5% theo trọng lượng của dung dịch nước đường, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,01 đến 2% theo trọng lượng, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 0,01 đến 1% theo trọng lượng.

Chất đồng xúc tác không tan được có thể được bổ sung vào bình phản ứng cùng với chất xúc tác chính. Tốt hơn là, lượng của chất đồng xúc tác không tan được sử dụng là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 50% theo trọng lượng của chất xúc tác chính, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 5 đến 20% theo trọng lượng.

Tốt hơn là, hệ phản ứng có áp suất phản ứng nằm trong khoảng từ 5 đến 12MPa, nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 150 đến 260°C, và thời gian phản ứng ≥ 10 phút.

Tốt hơn nữa là, hệ phản ứng có áp suất phản ứng nằm trong khoảng từ 6 đến 10MPa, nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 180 đến 250°C, và thời

gian phản ứng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 3 giờ. Thời gian phản ứng tốt nhất là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 2 giờ.

Tốt hơn là, phản ứng diễn ra trong bình phản ứng tầng huyền phù đặc. Để đảm bảo là phản ứng diễn ra trơn tru, tổng thể tích của chất lỏng phản ứng được hình thành không vượt quá 80% thể tích bình phản ứng.

Tốt hơn là, bộ lọc được trang bị trong bình phản ứng tầng huyền phù đặc, để tạo ra phần không tan được của chất xúc tác để được duy trì trong bình phản ứng, và không được mang đi bởi khí và chất lỏng phản ứng chảy ra qua bộ lọc.

Trước khi phản ứng bắt đầu, chất xúc tác chính được bổ sung vào bình phản ứng tầng huyền phù đặc, và hydro và dung dịch đường được bổ sung vào bình phản ứng đồng thời sử dụng các bơm tương ứng, và phản ứng xảy ra; việc bổ sung đường và chất xúc tác chính ở trong trạng thái chảy liên tục, và chất lỏng phản ứng chảy ra ngoài bình phản ứng một cách liên tục. Đối với chất đồng xúc tác, khi nó là hợp chất vonfram tan được, nó được bổ sung vào bình phản ứng cùng với dung dịch đường; khi nó là hợp chất vonfram không tan được, nó được bổ sung vào bình phản ứng đồng thời như chất xúc tác chính. Bộ lọc được lắp đặt trong bình phản ứng. Bộ lọc có thể chặn chất xúc tác, nhưng khí và chất lỏng phản ứng sẽ chảy ra liên tục qua bộ lọc và đi vào bộ ngưng tụ để trải qua quá trình tách khí/lỏng. Hydro thô trải qua quá trình tinh chế để loại CO, CO₂ và CH₄ v.v., và lại trở thành hydro được tinh chế, quay trở về bình phản ứng. Dung dịch tháo ra chảy ra của bộ ngưng tụ đi vào hệ thống tách, và được tách ra để thu được nước, etylen glycol, propylen glycol, butylen glycol, glyxerol, sorbitol và chất đồng xúc tác, v.v.. Các sản phẩm như là etylen glycol, propylen glycol và butylen glycol có thể thu được bằng cách tinh chế nhờ sử dụng công nghệ hiện có (ví dụ, tinh cất). Nước, sorbitol, glyxerol và chất đồng xúc tác mà đã được hòa tan trong hệ phản ứng được quay trở về bình phản ứng để phản ứng trong chu trình.

Hiệu quả đạt được bởi sáng chế là như sau:

1. Chất xúc tác của sáng chế rẻ, ổn định, và không cần tác nhân hỗ trợ.
2. Sáng chế có thể sử dụng dung dịch đường có nồng độ cao làm vật liệu khởi đầu, do vậy mà chi phí sản xuất diol, cụ thể etylen glycol, là thấp.
3. Phương pháp theo sáng chế cho sản lượng etylen glycol cao.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là biểu đồ tiến trình của phương pháp theo sáng chế.

Hình 2 là đồ thị biến thiên của sản lượng etylen glycol với thời gian theo phương án 2.

Mô tả chi tiết các phương án thực hiện sáng chế

Sáng chế được giải thích thêm dưới đây kết hợp với các hình vẽ kèm theo và các phương án.

Hình 1 là biểu đồ tiến trình của phương pháp theo sáng chế.

Phương án 1

Điều chế chất xúc tác chính gồm hợp kim chịu axit:

Đối với chất xúc tác chính gồm hợp kim chịu axit theo sáng chế, bột kim loại hoạt tính với diện tích bề mặt riêng cao có thể được điều chế trực tiếp bằng cách khử hóa học hoặc lắng phủ điện cực; theo cách khác, hợp kim của kim loại được hình thành bằng cách nấu chảy, sau đó bột kim loại được hình thành bằng cách nghiền cơ khí hoặc phun mù, v.v., và cuối cùng, bột kim loại hoạt tính được hình thành bằng phương pháp hoạt hóa bằng cách dùng chất xúc tác Raney niken thông thường. Ví dụ, theo phần theo trọng lượng, 10 - 90 phần, 1 - 5 phần, 1 - 60 phần, 5 - 9 phần, 1 - 90 phần, 0,5 - 20 phần và 0,01 - 5 phần niken, nguyên tố đất hiếm, thiếc, nhôm, vonfram, molypden, và bo hoặc phospho tương ứng được bổ sung vào lò nấu chảy; nhiệt độ được nâng đến 1500 - 2000°C, sau đó hạ nhiệt độ, và sau khi khuấy kỹ bằng cơ học để đạt tới thể đồng nhất, lấy hỗn hợp ra khỏi lò, để thu được hợp kim của kim loại. Máy nghiền búa được sử

dụng để nghiền hợp kim của kim loại thành bột kim loại, mà sau đó nhúng chìm trong 1 - 2 giờ trong dung dịch natri hydroxit trong nước ở nồng độ nằm trong khoảng từ 20% theo trọng lượng đến 25% theo trọng lượng, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 70 đến 95°C, để hình thành bột kim loại hoạt hóa với diện tích bề mặt riêng cao.

Chất xúc tác chính gồm hợp kim chịu axit Ni₈₀La₁Sn₃₀Al₅ (chỉ ra rằng hợp phần của hợp kim chịu axit là 80 phần Ni + 1 phần La + 30 phần Sn + 5 phần Al, tương tự như dưới đây), chất xúc tác chính gồm hợp kim chịu axit Ni₁₀Sm₅Sn₃Al₉W₇₀Mo₅, chất xúc tác chính gồm hợp kim chịu axit Ni₇₀Ce₁Sn₅₀Al₇W₅Mo₁B₅, chất xúc tác chính gồm hợp kim chịu axit Ni₉₀Ce₃Sn₆₀Al₉W₂₀Mo₅B₁, chất xúc tác chính gồm hợp kim chịu axit Ni₁₀Sm₅Sn₁₀Al₉W₉₀, chất xúc tác chính gồm hợp kim chịu axit Ni₉₀Ce₃Sn₆₀Al₉W₂₀Mo₂₀P_{0,01}, và chất xúc tác chính gồm hợp kim chịu axit Ni₈₀La₁Ce_{0,5}Sn₃₀Al₅ được điều chế riêng.

Phương án 2

Bổ sung 6 lít nước và 1000g chất xúc tác chính gồm hợp kim chịu axit Ni₈₀La₁Sn₃₀Al₅ vào nồi phản ứng 10 lít kèm khuấy. Nồi phản ứng được đóng, cho hydro đi qua trong 5 giờ ở tốc độ 1000 lít/giờ dưới áp suất khí quyển để thay thế không khí trong nồi phản ứng, sau đó nâng áp suất hydro đến 10MPa, và hydro được cho đi qua trong 5 giờ nữa, nhiệt độ nồi phản ứng được nâng đến 250°C, và việc nạp liên tục bắt đầu. Hợp phần nạp là: 50% theo trọng lượng glucoza, 2% theo trọng lượng natri vonframmat, 48% theo trọng lượng nước, và mật độ của dung dịch đường bằng khoảng 1,23g/cm³; tốc độ nạp là 3 lít/giờ. Thời gian lưu trú của đường trong nồi phản ứng là 2 giờ. Bổ sung axit axetic vào nồi phản ứng sao cho độ pH của hệ phản ứng bằng 3,5. Chất lỏng phản ứng và hydro sau phản ứng chảy ra khỏi nồi phản ứng qua bộ lọc vào trong bể ngưng tụ; tốc độ ra của chất lỏng phản ứng là 3 lít/giờ, và chất lỏng phản ứng được xả ra từ đáy của bể ngưng tụ sau khi làm mát, để tạo ra dung dịch tháo ra. Dung dịch

tháo ra đi vào hệ thống tách tinh cất, và tương ứng thu được nước, etylen glycol, propylen glycol, glyxerol và sorbitol và natri vonframat, trong đó các thành phần nặng mà không chưng cất ra được, gồm có glyxerol và sorbitol và natri vonframat, được quay trở về hệ phản ứng để phản ứng trong chu trình. Mẫu được lấy ở đáy của bể ngưng tụ, và hợp phần của chúng được phát hiện bằng sắc ký lỏng hiệu năng cao.

Kỹ thuật thông thường có thể được sử dụng cho việc phát hiện bằng sắc ký lỏng hiệu năng cao. Sáng chế đề xuất các thông số thực nghiệm sau để tham khảo:

Thiết bị: Bơm Waters 515 HPLC;

Bộ dò: Bộ dò chỉ số khúc xạ Water 2414;

Cột sắc ký: 300mm x 7,8mm, cột trao đổi ion Aminex HPX-87H;

Pha động: dung dịch axit sulfuric 5mmol/L;

Tốc độ chảy pha động: 0,6ml/phút;

Nhiệt độ cột: 60°C;

Nhiệt độ bộ dò: 40°C.

Các kết quả: tỷ lệ chuyển hóa glucoza bằng 100%; sản lượng diol bằng 77%, trong đó sản lượng etylen glycol bằng 71%, sản lượng propylen glycol bằng 7%, và sản lượng butylen glycol bằng 3%; sản lượng metanol và etanol bằng 5%, và sản lượng các thành phần khác bằng 14%.

Hình 2 là đồ thị biến thiên của sản lượng etylen glycol theo thời gian vận hành hệ phản ứng. Có thể thấy được từ hình vẽ là sản lượng etylen glycol cơ bản là được duy trì ở khoảng 70%. Điều này chỉ ra rằng, chất xúc tác composit theo sáng chế có thể đảm bảo rằng sản lượng etylen glycol vẫn ổn định sau 500 giờ vận hành liên tục của hệ phản ứng.

Khi độ pH của hệ phản ứng thay đổi đến 9, các kết quả là: tỷ lệ chuyển hóa glucoza bằng 100%; sản lượng diol bằng 68%, trong đó sản lượng etylen glycol bằng 38%, sản lượng propylen glycol bằng 27%, và sản lượng butylen glycol bằng 3%; sản lượng metanol và etanol bằng 5%, và sản lượng các thành phần khác bằng 27%.

Phương án 3

Chất xúc tác chính gồm hợp kim chịu axit là $\text{Ni}_{10}\text{Sm}_5\text{Sn}_3\text{Al}_9\text{W}_{70}\text{Mo}_5$, và lượng được bổ sung là 5000g.

Hợp phần nạp là: 15% theo trọng lượng glucoza, 0,01% theo trọng lượng amoni vonfram, 84,9% theo trọng lượng nước, và mật độ của dung dịch đường bằng khoảng $1,06\text{g}/\text{cm}^3$.

Độ pH của hệ phản ứng bằng 6.

Các điều kiện vận hành khác là tương tự như trong phương án 2.

Các kết quả: tỷ lệ chuyển hóa glucoza bằng 100%; sản lượng diol bằng 66%, trong đó sản lượng etylen glycol bằng 61%, sản lượng propylen glycol bằng 3%, và sản lượng butylen glycol bằng 2%; sản lượng metanol và etanol bằng 9%, và sản lượng các thành phần khác bằng 25%.

Phương án 4

Chất xúc tác chính gồm hợp kim chịu axit là $\text{Ni}_{70}\text{Ce}_1\text{Sn}_{50}\text{Al}_{17}\text{W}_5\text{Mo}_1\text{B}_5$, và lượng được bổ sung là 500g.

Lượng vonfram trioxit được bổ sung bằng 100g.

Hợp phần nạp là: 40% theo trọng lượng glucoza, 60% theo trọng lượng nước, và mật độ của dung dịch đường bằng khoảng $1,18\text{g}/\text{cm}^3$.

Độ pH của hệ phản ứng bằng 4,2.

Các điều kiện vận hành khác là tương tự như trong phương án 2.

Các kết quả: tỷ lệ chuyển hóa glucoza bằng 100%; sản lượng diol bằng 70%, trong đó sản lượng etylen glycol bằng 67%, sản lượng propylen glycol bằng 2%, và sản lượng butylen glycol bằng 1%; sản lượng metanol và etanol bằng 9%, và sản lượng các thành phần khác bằng 21%.

Phương án 5

Chất xúc tác chính gồm hợp kim chịu axit là Ni₉₀Ce₃Sn₆₀Al₉W₂₀Mo₅B₁, và lượng được bổ sung bằng 1000g.

Hợp phần nạp là: 15% theo trọng lượng xyloza, 40% theo trọng lượng glucoza, 1% theo trọng lượng maltoza, 1% theo trọng lượng maltotrioza, 1% theo trọng lượng natri phosphovonframat, 42% theo trọng lượng nước, và mật độ của dung dịch đường bằng khoảng 1,22g/cm³.

Độ pH của hệ phản ứng bằng 4,8.

Các điều kiện vận hành khác là tương tự như trong phương án 2.

Các kết quả: tỷ lệ chuyển hóa của xyloza, glucoza, maltoza và maltotrioza bằng 100%; sản lượng diol bằng 75%, trong đó sản lượng etylen glycol bằng 60%, sản lượng propylen glycol bằng 11%, và sản lượng butylen glycol bằng 4%; sản lượng metanol và etanol bằng 7%, và sản lượng các thành phần khác bằng 18%. Sau 500 giờ hoạt động của chất xúc tác, sản lượng etylen glycol vẫn ổn định.

Phương án 6

Chất xúc tác chính gồm hợp kim chịu axit là Ni₉₀Ce₃Sn₆₀Al₉W₂₀Mo₅B₁, và lượng được bổ sung là 5000g.

Hợp phần nạp là: 50% theo trọng lượng xyloza, 0,1% theo trọng lượng natri vonframat, 49,9% theo trọng lượng nước, và mật độ của dung dịch đường bằng khoảng 1,21g/cm³.

Độ pH của hệ phản ứng bằng 4,8.

Các điều kiện vận hành khác là tương tự như trong phương án 2.

Các kết quả: tỷ lệ chuyển hóa của xyloza bằng 100%; sản lượng diol bằng 67%, trong đó sản lượng etylen glycol bằng 49%, sản lượng propylen glycol bằng 16%, và sản lượng butylen glycol bằng 2%; sản lượng metanol và etanol bằng 12%, và sản lượng các thành phần khác bằng 21%. Sau 500 giờ hoạt động của chất xúc tác, sản lượng etylen glycol vẫn ổn định.

Phương án 7

Chất xúc tác chính gồm hợp kim chịu axit là Ni₁₀Sm₅Sn₁₀Al₉W₉₀, và lượng được bổ sung bằng 180g.

Hợp phần nạp là: 60% theo trọng lượng glucoza, 2% theo trọng lượng natri vonframát, 38% theo trọng lượng nước, và mật độ của dung dịch đường bằng khoảng 1,29g/cm³.

Áp suất phản ứng bằng 12MPa, và nhiệt độ phản ứng bằng 260°C.

Các điều kiện vận hành khác là tương tự như trong phương án 2.

Các kết quả: tỷ lệ chuyển hóa của glucoza bằng 100%; sản lượng diol bằng 75%, trong đó sản lượng etylen glycol bằng 65%, sản lượng propylen glycol bằng 7%, và sản lượng butylen glycol bằng 3%; sản lượng metanol và etanol bằng 11%, và sản lượng các thành phần khác bằng 14%.

Phương án 8

Chất xúc tác chính gồm hợp kim chịu axit là Ni₉₀Ce₃Sn₆₀Al₉W₂₀Mo₂₀P_{0,01}, và lượng được bổ sung là 5g.

Hợp phần nạp là: 5% theo trọng lượng glucoza, 0,05% theo trọng lượng natri vonframát, 94,95% theo trọng lượng nước, và mật độ của dung dịch đường bằng khoảng 1,02g/cm³.

Độ pH của hệ phản ứng bằng 1.

Áp suất phản ứng là 6MPa, và nhiệt độ phản ứng bằng 180°C.

Các điều kiện vận hành khác là tương tự như trong phương án 2.

Các kết quả: tỷ lệ chuyển hóa của glucoza bằng 100%; sản lượng diol bằng 65%, trong đó sản lượng etylen glycol bằng 53%, sản lượng propylen glycol bằng 9%, và sản lượng butylen glycol bằng 3%; sản lượng metanol và etanol bằng 4%, và sản lượng các thành phần khác bằng 31%.

Phương án 9

Chất xúc tác chính gồm hợp kim chịu axit là Ni₈₀La₁Ce_{0,5}Sn₃₀Al₅; các điều kiện vận hành khác là tương tự như trong phương án 2.

Các kết quả là tương tự với các kết quả của phương án 2.

Phương án 10

Chất xúc tác chính gồm hợp kim chịu axit là Ni₇₀Sm₁Sn₁₀Al₇W₅Mo_{0.5}, và lượng được bổ sung bằng 1500g.

Hợp phần nạp là: 40% theo trọng lượng glucoza, 60% theo trọng lượng nước, 0,5% theo trọng lượng natri vonframát, và mật độ của dung dịch đường bằng khoảng 1,18g/cm³.

Độ pH của hệ phản ứng bằng 4,2.

Các điều kiện vận hành khác là tương tự như trong phương án 2.

Các kết quả: tỷ lệ chuyển hóa của glucoza bằng 100%; sản lượng diol bằng 87%, trong đó sản lượng etylen glycol bằng 80%, sản lượng propylen glycol bằng 5%, và sản lượng butylen glycol bằng 2%; sản lượng metanol và etanol bằng 3%, và sản lượng các thành phần khác bằng 10%.

Rõ ràng là, các phương án được đề cập trên đây theo sáng chế chỉ là các ví dụ được đưa ra để giải thích sáng chế cho rõ ràng, và không được xem là tất cả các phương án của sáng chế. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực có thể tạo ra các thay đổi hoặc biến đổi khác dưới các dạng khác dựa trên cơ sở của phần trình bày trên đây. Không thể liệt kê đủ ở đây tất cả các phương án của

sáng chế. Hiển nhiên là tất cả các thay đổi hoặc biến đổi mở rộng từ giải pháp kỹ thuật của sáng chế sẽ thuộc phạm vi bảo hộ của của sáng chế.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất diol, bao gồm bước cho đường và hydro tiếp xúc với chất xúc tác trong nước trong bình phản ứng để điều chế diol;

trong đó chất xúc tác là chất xúc tác composit chứa chất xúc tác chính và chất đồng xúc tác; chất xúc tác chính là hợp kim chịu axit không tan trong nước bao gồm niken, một hoặc nhiều nguyên tố đất hiếm, thiếc và nhôm; và chất đồng xúc tác là muối của axit vonfram tan được và/hoặc hợp chất vonfram không tan được.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó diol là etylen glycol.

3. Phương pháp theo điểm 2, trong đó độ pH của bình phản ứng nằm trong khoảng từ 1 đến 7.

4. Phương pháp theo điểm 1, trong đó đường được lựa chọn từ nhóm bao gồm một hoặc nhiều trong số monosacarit, disacarit và oligosacarit chứa năm cacbon; monosacarit, disacarit và oligosacarit chứa sáu cacbon; polysacarit chứa năm cacbon tan được và polysacarit chứa sáu cacbon tan được.

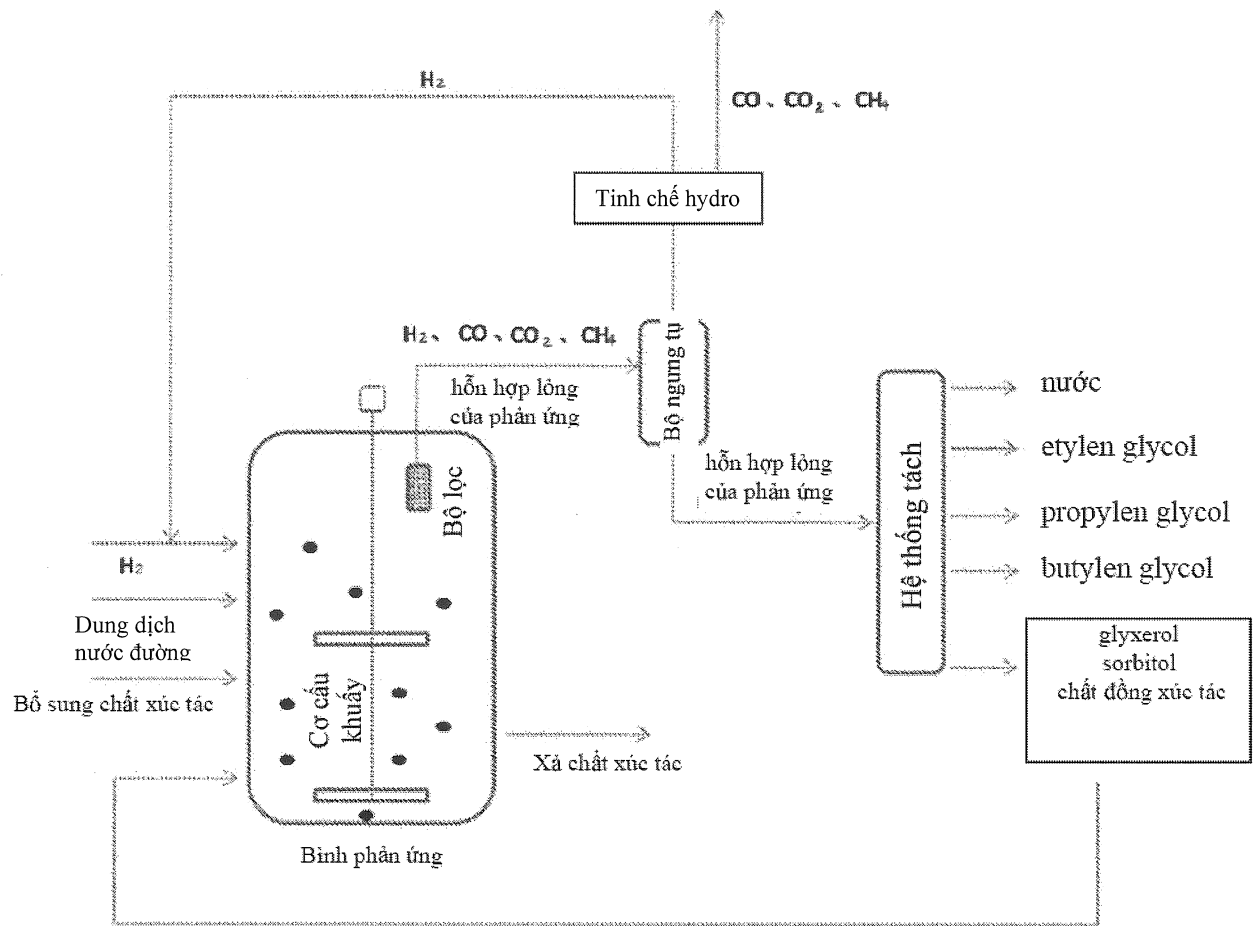
5. Phương pháp theo điểm 1, trong đó đường được tạo ra ở dạng dung dịch nước đường, trong đó dung dịch nước đường có nồng độ nằm trong khoảng từ 5 đến 60% theo trọng lượng.

6. Phương pháp theo điểm 5, trong đó lượng của chất đồng xúc tác tan được được sử dụng nằm trong khoảng từ 0,01 đến 5% theo trọng lượng của dung dịch nước đường.

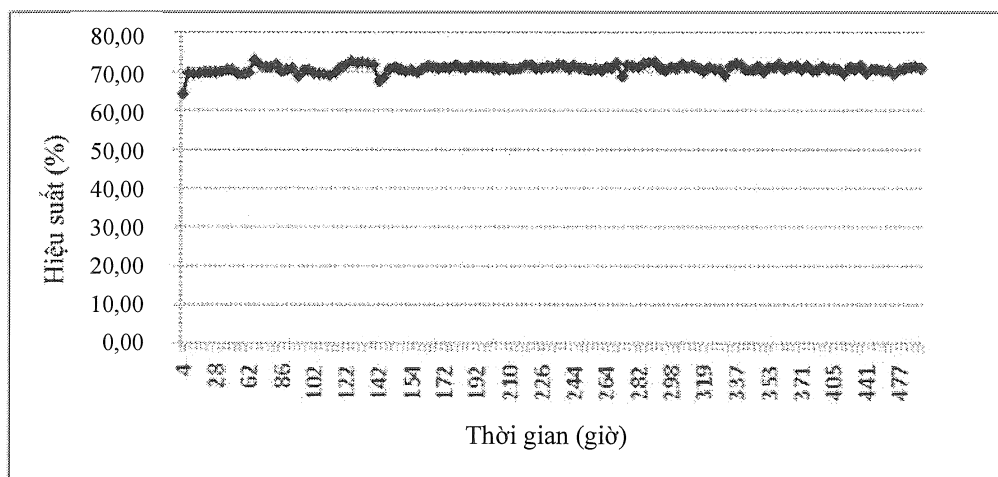
7. Phương pháp theo điểm 6, trong đó lượng của chất đồng xúc tác không tan được được sử dụng là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 50% theo trọng lượng của chất xúc tác chính.

8. Phương pháp theo điểm 1, khác biệt ở chỗ hợp kim chịu axit bao gồm, theo phần theo trọng lượng, 10 - 90 phần niken, 1 - 5 phần nguyên tố đất hiếm, 1 - 60 phần thiếc và 5 - 9 phần nhôm.

9. Phương pháp theo điểm 1, trong đó hợp kim chịu axit bao gồm, theo phần theo trọng lượng, 10 - 90 phần niken, 1 - 5 phần nguyên tố đất hiếm, 1 - 60 phần thiếc, 5 - 9 phần nhôm, 1 - 90 phần vonfram và 0,5 - 20 phần molybden.
10. Phương pháp theo điểm 1, trong đó muối của axit vonfram tan được được chọn từ nhóm bao gồm amoni vonframat, natri vonframat, natri phosphovonframat và các tổ hợp của chúng.
11. Phương pháp theo điểm 1, trong đó hợp chất vonfram không tan được được chọn từ vonfram trioxit, axit vonfram và tổ hợp của chúng.
12. Phương pháp theo điểm 1, trong đó lượng của chất xúc tác chính được sử dụng nằm trong khoảng từ 0,01 đến 10 lần lượng của đường được nạp mỗi giờ.
13. Phương pháp theo điểm 1, trong đó bình phản ứng có áp suất phản ứng nằm trong khoảng từ 6 đến 10MPa, nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 180 đến 250°C và thời gian phản ứng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 3 giờ.
14. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp là liên tục.
15. Phương pháp theo điểm 14, trong đó lượng của chất xúc tác chính được bổ sung là: chất xúc tác chính nằm trong khoảng từ 0,01 đến 5kg được bổ sung cho mỗi 1000kg đường được nạp.
16. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước tách chất đồng xúc tác từ diol và sau đó tái sử dụng chất đồng xúc tác này trong phương pháp tiếp theo.
17. Phương pháp theo điểm 1, trong đó bình phản ứng là bình phản ứng tầng huyền phù đặc.



Hình 1



Hình 2