



(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)



1-0031618

(51)⁷ **B01J 37/20**; B01J 23/44; B01J 27/045; (13) **B**
C07C 209/26; B01J 37/03; B01J 21/18;
B01J 31/22

(21) 1-2014-01150

(22) 24/09/2012

(86) PCT/CN2012/081859 24/09/2012

(87) WO 2013/041061 A1 28/03/2013

(30) 201110284001.X 22/09/2011 CN

(45) 25/04/2022 409

(43) 25/06/2014 315A

(73) SENNICS CO., LTD. (CN)

Room 2304, No. 1200, Pudong Avenue, China (Shanghai) Pilot Free Trade Zone, P. R. China

(72) Li, Xiaonian (CN); ZHANG, Qunfeng (CN); CHEN, Xinmin (CN); FENG, Feng (CN); Ma, Lei (CN); LU, Chunshan (CN); LI, Chunsheng (CN).

(74) Công ty TNHH Sở hữu trí tuệ ALNGUYEN (ALNGUYEN IP CO.,LTD.)

(54) CHẤT XÚC TÁC PALADI-CACBON CHỨA LƯU HUỖNH, PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ CHẤT NÀY, VÀ PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ CHẤT CHỐNG OXY HÓA P-PHENYLENDIAMIN

(57) Sáng chế đề cập đến chất xúc tác Paladi (Pd)/cacbon chứa lưu huỳnh, phương pháp điều chế chất xúc tác này, và phương pháp sử dụng chất xúc tác này để điều chế chất chống oxy hóa cao su p-Phenylendiamin (PPD). Phương pháp điều chế chất xúc tác Pd/cacbon chứa lưu huỳnh bao gồm: nạp Pd lên cacbon hoạt tính để thu được chất xúc tác Pd/cacbon; sau đó, điều chế huyền phù bằng cách trộn chất xúc tác Pd/cacbon với một dung môi; tiếp theo, thêm sulfua vào huyền phù, khuấy ở nhiệt độ được xác định trước; cuối cùng, lọc, và thu được chất xúc tác Pd/cacbon chứa lưu huỳnh. Sử dụng chất xúc tác Pd/cacbon chứa lưu huỳnh trong điều chế chất chống oxy hóa cao su PPD không chỉ cải thiện hiệu suất của chất chống oxy hóa cao su PPD và ngăn nguyên liệu không bị khử thành rượu tương ứng, mà còn cải thiện được tính chọn lọc.

Nạp Pd lên cacbon hoạt tính để thu được
chất xúc tác Pd/cacbon



Trộn chất xúc tác Pd/cacbon với một dung
môi để thu được huyền phù



Thêm sulfua vào huyền phù, và khuấy ở
nhiệt độ được xác định trước



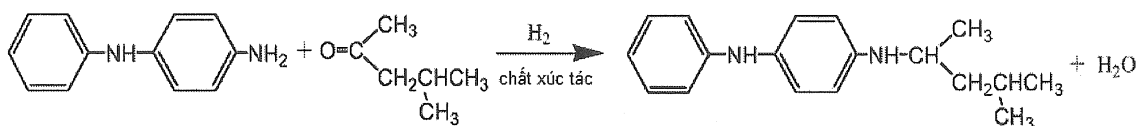
Lọc để thu được chất xúc tác Pd/cacbon chứa
lưu huỳnh

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

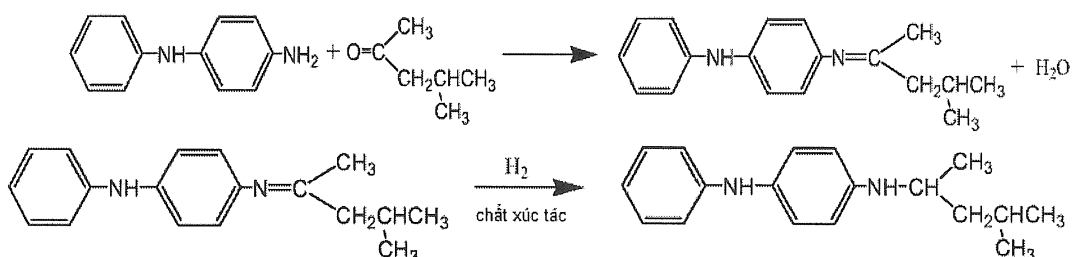
Sáng chế đề cập đến các chất chống oxy hóa p-phenylendiamin (PPD - p-phenylenediamine), và cụ thể là đề cập đến chất xúc tác paladi (Pd)/cacbon hoạt tính chứa lưu huỳnh, phương pháp điều chế các chất này, và phương pháp điều chế chất chống oxy hóa PPD.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các chất chống oxy hóa PPD được sử dụng rộng rãi vì chúng có tính bảo vệ tốt, và trong công nghiệp phương pháp tổng hợp quan trọng các chất chống oxy hóa PPD là phản ứng alkyl hóa khử. Đây là phương pháp tổng hợp sử dụng 4-aminodiphenylamin (4-ADPA - 4-aminodiphenylamine) (nền RT) và keton béo làm nguyên liệu thô. Ví dụ, chất chống oxy hóa cao su 4020, còn được biết đến là chất chống oxy hóa DMBPPD, tên hóa học là N-(1,3-dimetylbutyl)-N'-phenyl-para-phenylendiamin (6PPD), đóng vai trò quan trọng do chịu được tác động của ozon, oxy hóa, nhiệt, và chịu uốn v.v. và đã được sử dụng rộng rãi khi các lốp xe siêu bền trở nên phổ biến. Chất chống oxy hóa cao su 4020 có thể được điều chế bằng cách loại nước trong quá trình hydro hóa nguyên liệu thô N-phenyl-p-phenylen diamin (nền RT) và metylisobutyl keton (MIBK - methylisobutyl ketone) với sự có mặt của một chất xúc tác theo phương trình phản ứng sau:



Quy trình alkyl hóa khử hydro hóa cũng có thể là quy trình hai bước bao gồm bước 1: nền RT và MIBK phản ứng qua quá trình ngưng tụ loại nước để tạo thành imin, và bước 2: imin tạo thành được khử bằng hydro thành chất chống oxy hóa cao su 4020, theo các phương trình phản ứng sau:



Trong phản ứng này, bước 1 có thể được tiến hành với sự có mặt của chất xúc tác axit proton hoặc được tiến hành bình thường mà không có chất xúc tác và bước 2 có thể được thực hiện với sự có mặt của một chất xúc tác hydro hóa có tính chọn lọc cao.

Trong quá trình alkyl hóa khử hydro hóa để điều chế chất chống oxy hóa cao su PPD, các phản ứng phụ cơ bản bao gồm phản ứng hydro hóa nguyên liệu thô tạo thành rượu tương ứng, hydro phân nguyên liệu hoặc sản phẩm thô, phản ứng hydro hóa vòng benzen, và hắc ín được tạo ra do đốt nóng v.v.. Điểm quan trọng để tổng hợp được chất chống oxy hóa cao su PPD có chất lượng tốt và giá thành thấp là sử dụng chất xúc tác có hoạt tính và tính chọn lọc cao, và có thể quay vòng cho tái sử dụng.

Hiện nay, các chất xúc tác để tạo ra các chất chống oxy hóa cao su PPD trong công nghiệp bao gồm các chất xúc tác gốc đồng và các chất xúc tác

platin-cacbon. Patent số 200610161327.2 bộc lộ phương pháp điều chế chất xúc tác Cu-Zn/Al₂O₃ để điều chế chất chống oxy hóa cao su 4020 bằng quy trình alkyl hóa khử. Chất xúc tác gốc đồng tương đối rẻ, nhưng không đáp ứng được tính chọn lọc cao. Vì lượng lớn MIBK bị hydro hóa và khử thành rượu tương ứng metylisobutyl rượu (MIBA), và phần trăm MIBA đến cuối phản ứng có thể đạt giữa 9,3% đến 97,4% tổng lượng MIBK và MIBA. Kết quả là, nguyên liệu thô bị lãng phí, và giá thành tăng. Ngoài ra, platin kim loại trong chất xúc tác platin-cacbon thông thường thường rất đắt, và giá thành sản phẩm sẽ bị tăng đáng kể khi sử dụng chất xúc tác ở mức độ công nghiệp.

Pd thường được sử dụng làm chất xúc tác hydro hóa và được sử dụng rộng rãi trong phản ứng khử hydro hóa các gốc bao gồm nhóm nitơ, nhóm cacbonyl, liên kết đôi cacbon-cacbon, và liên kết đôi cacbon-nitơ v.v.. Tuy nhiên, khi chất xúc tác paladi (Pd)/cacbon hoạt tính được dùng để điều chế chất chống oxy hóa cao su 4020 bằng phản ứng alkyl hóa khử, nguyên liệu và các sản phẩm thô sẽ có một loạt các phản ứng phụ hydro phân các liên kết C-N khiến cho tính chọn lọc đối với sản phẩm đích còn rất thấp.

Cho đến nay, Pd vẫn chưa được sử dụng thành công như một thành phần hoạt tính trong chất xúc tác để điều chế chất chống oxy hóa cao su PPD có tỷ lệ chuyển hóa và tính chọn lọc cao, cơ bản là vì người ta khó kiểm soát được các phản ứng phụ hydro phân các liên kết C-N sinh ra do việc sử dụng chất xúc tác Pd.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Để giải quyết các vấn đề về việc các chất xúc tác gốc đồng không đáp ứng

được tính chọn lọc tốt, trong khi chất xúc tác platin-cacbon lại quá đắt, sáng chế đề xuất chất xúc tác Pd/cacbon chứa lưu huỳnh, phương pháp điều chế các chất này, và ứng dụng của chúng.

Phương pháp điều chế chất xúc tác Pd/cacbon chứa lưu huỳnh theo sáng chế bao gồm các bước sau:

 nạp Pd lên cacbon hoạt tính để thu được chất xúc tác Pd/cacbon;
 trộn chất xúc tác Pd/cacbon với dung môi để thu được huyền phù;
 thêm sulfua vào huyền phù, và khuấy kỹ ở nhiệt độ được xác định trước;
 lọc để thu được chất xúc tác Pd/cacbon chứa lưu huỳnh.

Tốt hơn, trong bước thêm sulfua vào huyền phù, tỷ lệ mol của sulfua được thêm vào so với Pd được nạp lên chất xúc tác Pd/cacbon là từ 0,1 đến 10:1. Tốt hơn nữa là, tỷ lệ mol của sulfua được thêm vào so với Pd được nạp lên chất xúc tác Pd/cacbon là từ 0,1:1 đến 1:1.

Tốt hơn, sulfua được dùng trong quy trình điều chế này có thể được lựa chọn từ một hoặc một số trong nhóm bao gồm thiol, thioete, alkyl disulfua, thiofuran, hydro sulfua, amoni sulfua, amoni hydrosulfua, sulfua kim loại kiềm, và hydrosulfua kim loại kiềm.

Tốt hơn nữa là, sulfua này được chọn từ một hoặc một số trong nhóm bao gồm metyl mercaptan, etyl thiol, metyl thioete, etyl thioete, diphenyl thioete, dimetyl disulfua, thiofuran, hydro sulfua, amoni sulfua, amoni hydrosulfua, natri sulfua, và kali hydrosulfua. Theo một phương án của sáng chế, sulfua được sử dụng là diphenyl thioete hoặc dimetyl disulfua.

Theo quy trình điều chế của sáng chế, dung môi được sử dụng có thể là metanol, etanol, axeton, MIBK hoặc nước.

Theo quy trình điều chế của sáng chế, tốt hơn, độ mịn hạt của cacbon hoạt tính được dùng có kích thước từ 50 đến 1000 mắt sàng; diện tích bề mặt riêng là từ 600 đến 1800m²/g, và lượng nạp của Pd là từ 0,5 đến 10% theo khối lượng.

Một mục đích khác của sáng chế là đề xuất chất xúc tác Pd/cacbon chứa lưu huỳnh. Chất xúc tác Pd/cacbon chứa lưu huỳnh được điều chế bằng phương pháp nêu trên.

Mục đích thứ ba của sáng chế là đề xuất phương pháp điều chế chất chống oxy hóa cao su PPD. Phương pháp này sử dụng 4-ADPA và keton béo làm nguyên liệu thô, và chất xúc tác Pd/cacbon chứa lưu huỳnh làm chất xúc tác để điều chế hợp chất PPD. Tốt hơn, chất xúc tác Pd/cacbon chứa lưu huỳnh được thêm vào hệ phản ứng với lượng sao cho tỷ lệ khối lượng giữa Pd được nạp lên chất xúc tác Pd/cacbon chứa lưu huỳnh và 4-ADPA là từ 0,01 đến 1% theo khối lượng.

Tốt hơn, phương pháp điều chế chất chống oxy hóa cao su PPD bao gồm các bước sau: sử dụng 4-ADPA và keton béo làm nguyên liệu thô, bổ sung chất xúc tác Pd/cacbon chứa lưu huỳnh trực tiếp vào hệ phản ứng kèm theo khuấy, đưa một lượng xác định hydro vào, và tổng hợp chất chống oxy hóa cao su PPD bằng sự hydro hóa pha lỏng.

Khác với các bước nêu trên, phương pháp điều chế chất chống oxy hóa cao su PPD theo sáng chế có thể được thực hiện theo các bước sau: sử dụng 4-ADPA và keton béo làm nguyên liệu thô và axit proton hoặc cacbon hoạt tính làm chất xúc tác, tiến hành quá trình ngưng tụ loại nước ở nhiệt độ từ 120°C đến 150°C kèm theo khuấy để tổng hợp sản phẩm trung gian; bổ sung

chất xúc tác Pd/cacbon chứa lưu huỳnh vào hệ phản ứng được tạo thành bởi sản phẩm trung gian và dung môi, đưa một lượng xác định hydro vào, và tổng hợp chất chống oxy hóa cao su PPD bằng sự hydro hóa pha lỏng.

Chất xúc tác Pd/cacbon chứa lưu huỳnh được điều chế bằng phương pháp điều chế theo sáng chế thể hiện tốt về mặt hoạt tính, tính chọn lọc, và khả năng sử dụng đa dạng, và có thể được sử dụng để điều chế chất chống oxy hóa cao su PPD. Được sử dụng trong điều chế chất chống oxy hóa cao su PPD, chất xúc tác Pd/cacbon chứa lưu huỳnh không chỉ cải thiện hiệu suất của chất chống oxy hóa cao su PPD và ngăn được nguyên liệu thô không bị khử thành các rượu tương ứng, mà còn cải thiện được tính chọn lọc đối với phản ứng.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Fig. 1 thể hiện giản đồ của phương pháp điều chế chất xúc tác Pd/cacbon chứa lưu huỳnh theo sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các phương án của sáng chế sẽ được mô tả chi tiết sau đây. Tuy nhiên, các phương án sau chỉ được sử dụng để hiểu rõ sáng chế, mà không làm giới hạn sáng chế. Sáng chế có thể được thực hiện theo nhiều phương pháp khác nhau được thể hiện qua các điểm yêu cầu bảo hộ.

Fig. 1 chỉ ra phương pháp điều chế chất xúc tác Pd/cacbon chứa lưu huỳnh được đề xuất bởi sáng chế, bao gồm các bước sau: nạp Pd lên cacbon hoạt tính để thu được chất xúc tác Pd/cacbon; trộn chất xúc tác Pd/cacbon với một dung môi để thu được huyền phù; thêm sulfua vào huyền phù, khuấy kỹ ở

nhiệt độ được xác định trước; lọc để thu được chất xúc tác Pd/cacbon chứa lưu huỳnh. Qua phương pháp điều chế theo sáng chế, Pd ban đầu được nạp lên trên cacbon hoạt tính, và sau đó đồng thời phản ứng với sulfua được nạp lên cacbon hoạt tính sao cho Pd được bất hoạt một phần. Kết quả là, việc sử dụng chất xúc tác này làm giảm các sản phẩm phụ sinh ra trong quá trình điều chế chất chống oxy hóa cao su PPD. Ngạc nhiên phát hiện ra rằng sulfua khó có thể chuyển hóa hoàn toàn Pd kim loại được nạp lên cacbon hoạt tính thành paladi sulfua, và lưu huỳnh chỉ được hấp phụ một cách có chọn lọc và được kết hợp trên các bề mặt của các hạt kim loại Pd và nhiều paladi sulfua được tạo thành. Vì được hấp phụ một cách có chọn lọc và nhiều paladi sulfua được tạo thành, hoạt tính của Pd được nạp lên cacbon hoạt tính được bất hoạt một phần, do vậy mà giải quyết được vấn đề về tính chọn lọc sản phẩm đích thấp gây ra bởi một loạt các phản ứng phụ hydro phân các liên kết C-N trong các nguyên liệu và sản phẩm thô.

Bước “nạp Pd lên cacbon hoạt tính” được đề cập đến trong quy trình điều chế này của sáng chế là đã biết trong lĩnh vực này, và có thể sử dụng các phương pháp nạp thông thường. Ví dụ, theo một phương án của sáng chế, chất xúc tác Pd/cacbon có thể được điều chế bằng phương pháp sau: cân cacbon hoạt tính được sử dụng để điều chế chất xúc tác, chuẩn bị cacbon hoạt tính thành dạng huyền phù ở nhiệt độ từ 60°C đến 90°C, thêm nhỏ giọt dung dịch H_2PdCl_4 theo lượng nạp Pd, khuấy kỹ và trộn đồng nhất, sau đó để ngâm từ 0,5 đến 5 giờ, điều chỉnh giá trị pH của dung dịch từ 7,1 đến 9, giảm nhiệt độ đến nhiệt độ trong phòng, lọc, rửa bánh lọc đến trung tính bằng nước đã khử ion, sau đó tạo bánh lọc thành huyền phù ở nhiệt độ từ 20°C đến 90°C, thêm nhỏ

giọt chất khử pha lỏng để tạo phản ứng khử, sau đó lọc để thu được chất xúc tác Pd/cacbon. Chất khử trong bước khử này có thể là formaldehyt, metanol, axit formic, hoặc muối kim loại kiềm của axit formic hoặc hydrazin hydrat. Tốt hơn, trong quá trình của phản ứng khử, tỷ lệ mol giữa chất khử và Pd là từ 2 đến 200:1, tốt hơn từ 5 đến 50:1. Tốt hơn, nhiệt độ cho phản ứng khử này là từ 20°C đến 100°C, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 30°C đến 80°C. Khi phản ứng khử được tiến hành trong các điều kiện được ưu tiên, tác dụng khử được nhận thấy rõ rệt, và hầu hết các ion Pd được nạp lên cacbon hoạt tính đều có thể bị khử thành Pd.

Cần lưu ý rằng lượng Pd được nạp trong chất xúc tác Pd/cacbon được điều chế theo sáng chế tốt hơn được kiểm soát nằm trong khoảng từ 0,5 đến 10% theo khối lượng, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 đến 5% theo khối lượng, bởi vì lượng nạp của Pd ảnh hưởng đến các phản ứng tiếp theo như sau: nếu lượng nạp của Pd là quá thấp, thì cần thời gian dài để điều chế chất chống oxy hóa cao su PPD, điều này là không thích hợp trong sản xuất công nghiệp; nếu lượng nạp của Pd là quá cao, tính chọn lọc lập thể của sản phẩm có thể bị ảnh hưởng. Tuy nhiên, chất xúc tác Pd/cacbon chứa lưu huỳnh nằm ngoài khoảng này vẫn có tác dụng cải thiện tốt hiệu suất và tính chọn lọc đối với chất chống oxy hóa cao su PPD và ngăn nguyên liệu thô không bị khử thành các rượu tương ứng.

Lượng nạp của Pd có thể được xác định chính xác bằng các kỹ thuật đã biết trong lĩnh vực này. Ví dụ, phương pháp chuẩn để xác định lượng nạp của Pd lên chất xúc tác Pd/cacbon được nêu trong tài liệu National Standard của Trung Quốc, GB/T 23518-2009.

Tốt hơn, độ mịn hạt của cacbon hoạt tính được sử dụng trong sáng chế là từ 50 đến 1000 mắt sàng, tốt hơn là từ 80 đến 500 mắt sàng; và diện tích bề mặt riêng là từ 600 đến 1800m²/g, và tốt hơn là từ 1000 đến 1500m²/g. Trong khoảng độ mịn hạt và diện tích bề mặt riêng này, việc nạp của Pd lên cacbon hoạt tính là khá dễ, và sự phân bố của Pd được nạp lên là khá đồng đều.

Sau khi thu được chất xúc tác Pd/cacbon, chất xúc tác Pd/cacbon này được trộn với một dung môi để tạo thành huyền phù. Trong bước này, mục đích là làm cho chất xúc tác Pd/cacbon thành huyền phù. Tốt hơn, dung môi được sử dụng ở đây có độ phân cực nhất định sao cho có thể tối ưu hóa được sự phân tán của chất xúc tác Pd/cacbon. Ví dụ, dung môi được sử dụng trong một phương án của sáng chế có thể là rượu, keton, hoặc nước, ví dụ như metanol, etanol, axeton, MIBK, isopropanol, tert-butanol, isoamyl keton, octanon, hoặc nước. Có thể nhận thấy từ những dung môi có thể sử dụng được là các dung môi được sử dụng bằng phương pháp điều chế theo sáng chế là khác nhau, và không có các yêu cầu nghiêm ngặt đối với các dung môi cụ thể này. Ngoài ra, dung môi được sử dụng có giá thành rẻ và rất thích hợp cho sản xuất công nghiệp.

Ngoài ra, trong bước trộn chất xúc tác Pd/cacbon với dung môi để tạo thành huyền phù, tốt hơn, tỷ lệ thể tích của chất xúc tác Pd/cacbon so với dung môi được kiểm soát nằm trong khoảng từ 1:5 đến 1000, và tốt hơn là từ 10 đến 400:1. Nếu thể tích của dung môi quá ít, sẽ khó để tạo thành huyền phù; nếu thể tích của dung môi quá nhiều, sẽ lãng phí năng lượng đồng thời phải xử lý dung môi thừa.

Bước quan trọng của sáng chế là bước lưu hóa và chất xúc tác Pd/cacbon

có thể được điều chế bằng bước này. Bước lưu hóa bao gồm: sau khi chuẩn bị xong huyền phù, thêm sulfua vào huyền phù, và khuấy kỹ ở nhiệt độ được xác định trước. Sau bước này, sulfua và Pd được nạp lên chất xúc tác Pd/cacbon phản ứng triệt để với nhau sao cho Pd được bất hoạt một phần, và nhờ đó làm giảm nguy cơ Pd tác động lên các liên kết C-N trong nguyên liệu hoặc sản phẩm thô khiến các liên kết bị gãy và tạo ra nhiều sản phẩm phụ. Tốt hơn, tỷ lệ mol của sulfua được thêm vào so với Pd được nạp lên chất xúc tác Pd/cacbon là từ 0,1 đến 10:1, và tốt hơn nữa là từ 0,1 đến 1:1. Trong khoảng ưu tiên này, cacbon hoạt tính thể hiện tính xúc tác tốt sau khi được lưu hóa, và do đó có thể kiểm soát tốt các phản ứng phụ hydro phân. Tất nhiên, có thể nhận thấy từ phương án cụ thể theo sáng chế là, cacbon hoạt tính nằm ngoài khoảng ưu tiên này cũng thể hiện khả năng kiểm soát tốt các phản ứng phụ hydro phân.

Sulfua được nêu trong sáng chế là đề cập đến sulfua: chất lưu hóa mà phản ứng với Pd kim loại để có được hiệu quả hấp phụ và phối hợp để làm giảm hoạt tính xúc tác của Pd kim loại. Các nguyên tử lưu huỳnh trong chất lưu hóa phải có các cặp electron đơn sao cho chất lưu hóa có thể có tác dụng phối hợp với Pd kim loại. Vì thế, về nguyên tắc, chất lưu hóa được sử dụng trong sáng chế có thể là sulfua miễn là sulfua này có các nguyên tử lưu huỳnh tạo thành các cặp electron đơn. Tốt hơn, sulfua này được chọn từ một hoặc một số trong nhóm bao gồm thiol, thioete, alkyl disulfua, thiofuran, hydro sulfua, amoni sulfua, amoni hydrosulfua, sulfua kim loại kiềm, hoặc hydrosulfua kim loại kiềm. Tốt hơn nữa là, sulfua này được chọn từ một hoặc một số trong nhóm bao gồm metyl mercaptan, etyl thiol, metyl thioete, etyl thioete, diphenyl

thioete, dimetyl disulfua, thiofuran, hydro sulfua, amoni sulfua, amoni hydrosulfua, natri sulfua, và kali hydrosulfua.

Theo một phương án của sáng chế, khi sulfua này là diphenyl thioete hoặc dimetyl disulfua, tính chất của chúng sẽ tốt hơn so với các loại sulfua khác.

Nhiệt độ được xác định trong quy trình phản ứng trên có thể là từ 20°C đến 100°C, tốt hơn từ 30°C đến 70°C. Ngoài ra, thời gian xử lý lưu hóa là lâu hơn 10 phút, tốt hơn là từ 2 đến 5 giờ. Do đó, có thể nhận thấy rằng phản ứng theo sáng chế có thể được thực hiện trong khoảng nhiệt độ rộng, và thời gian xử lý lưu hóa là rất ngắn, và phản ứng này nói chung có thể được tiến hành chỉ lâu hơn 10 phút. Do đó, việc tiêu hao năng lượng có thể được giảm đáng kể và giá thành còn có thể giảm hơn nữa nhờ áp dụng các phương pháp công nghiệp.

Theo một phương án ưu tiên của sáng chế, quy trình của bước xử lý lưu hóa bao gồm: sau khi lọc chất xúc tác Pd/cacbon đã được khử, rửa bánh lọc đến trung tính bằng nước đã khử ion và làm khô bằng chân không ở nhiệt độ từ 60°C đến 110°C. Sau đó, chất xúc tác đã sẵn sàng cho xử lý lưu hóa. Trong bước xử lý lưu hóa, chất xúc tác Pd/cacbon đã được khử và dung môi trước tiên được điều chế thành huyền phù ở nhiệt độ từ 20°C đến 100°C, và sau đó, bổ sung sulfua với tỷ lệ mol giữa Pd và sulfua là từ 1:0,1 đến 10, và thời gian khuấy là lâu hơn 10 phút. Sau đó, tiến hành bước lưu hóa.

Sau bước lưu hóa, có thể lọc dịch lọc trực tiếp và làm khô bánh lọc để điều chế chất xúc tác Pd/cacbon chứa lưu huỳnh. Cũng có thể làm khô bánh lọc bằng chân không ở nhiệt độ từ 30°C đến 110°C để loại hoàn toàn dung môi còn lại trong chất xúc tác. Nếu dung môi trong quy trình lưu hóa có thể được

đưa vào quy trình này để tạo ra chất chống oxy hóa PPD, thì không cần phải làm khô chất xúc tác bằng chân không.

Chất xúc tác Pd/cacbon chứa lưu huỳnh được đề xuất bởi sáng chế có thể được sử dụng trong phương pháp điều chế chất chống oxy hóa cao su PPD. Đã biết rằng chất chống oxy hóa cao su PPD có thể được tổng hợp bằng nhiều phương pháp, bao gồm alkyl hóa khử, ngưng tụ phenol-amin, alkyl hóa khử hydroxylamin và ngưng tụ quinon-imin hiện thường được sử dụng, trong khi đó chất xúc tác được đề xuất bởi sáng chế có thể dùng cho phản ứng này để điều chế chất chống oxy hóa PPD bằng alkyl hóa khử, ví dụ như chất xúc tác được đề xuất bởi sáng chế có thể được sử dụng để điều chế các sản phẩm bao gồm 6PPD, N-isopropyl-N'-phenyl para-phenylen diamin (IPPD), N-(1,4-dimethyl pentyl)-N'-phenyl para-phenylen diamin (7PPD), N,N'-di(1,4-dimethylpentyl) para-phenylen diamin (77PD), N-sec octyl-N'-phenyl para-phenylen diamin (OPPD), N,N'-di-sec-butyl para-phenylen diamin (44PD), N-isoamyl-N'-phenyl para-phenylen diamin (5PPD), N,N'-di(1,3-dimethylbutyl) para-phenylen diamin (66PD), và 2,4,6-tri-(N-1,4-dimethylpentyl-para-phenylen diamin)-1,3,5-triazin (TMPPD).

Alkyl hóa khử có quy trình một-bước và hai-bước. Khi chất xúc tác được dùng trong quy trình điều chế một-bước, phương pháp điều chế chất chống oxy hóa PPD bao gồm các bước sau: sử dụng 4-ADPA và keton béo làm nguyên liệu thô, thêm trực tiếp chất xúc tác Pd/cacbon chứa lưu huỳnh vào hệ phản ứng kèm theo khuấy, và cho một lượng xác định hydro vào để tổng hợp chất chống oxy hóa cao su PPD bằng sự hydro hóa pha lỏng.

Khi chất xúc tác được dùng trong quy trình điều chế hai-bước, phương

pháp điều chế chất chống oxy hóa PPD bao gồm các bước sau: sử dụng 4-ADPA và keton béo làm nguyên liệu thô và axit proton hoặc cacbon hoạt tính làm chất xúc tác, thực hiện quá trình ngưng tụ loại nước ở nhiệt độ từ 120°C đến 150°C kèm theo khuấy để tổng hợp sản phẩm trung gian; thêm chất xúc tác Pd/cacbon vào hệ phản ứng được tạo thành bởi sản phẩm trung gian và dung môi, sau đó cho một lượng xác định hydro để tổng hợp chất chống oxy hóa cao su PPD bằng sự hydro hóa pha lỏng.

Theo một phương án của sáng chế, chất xúc tác được đề xuất bởi sáng chế được dùng cho điều chế chất chống oxy hóa cao su 4020, và quy trình một-bước bao gồm quy trình cụ thể sau: kết hợp khuấy, sử dụng nền RT (4-ADPA) và MIBK dư làm nguyên liệu thô, và Pd/cacbon hoạt tính đã lưu hóa làm chất xúc tác để tổng hợp chất chống oxy hóa cao su 4020 bằng sự hydro hóa pha lỏng ở nhiệt độ từ 90°C đến 240°C và áp suất của hydro là từ 1 đến 5 MPa. Quy trình hai-bước bao gồm quy trình cụ thể sau: kết hợp khuấy, sử dụng nền RT và MIBK dư làm nguyên liệu thô, axit proton hoặc cacbon hoạt tính làm chất xúc tác để tổng hợp imin bằng quy trình ngưng tụ loại nước ở nhiệt độ từ 120°C đến 150°C; đưa imin được tạo thành vào phản ứng sự hydro hóa pha lỏng ở nhiệt độ từ 90°C đến 220°C và áp suất của hydro là từ 1 đến 5 MPa bằng cách sử dụng MIBK làm dung môi và Pd/cacbon hoạt tính đã lưu hóa làm chất xúc tác để tổng hợp chất chống oxy hóa cao su 4020.

Tốt hơn, tỷ lệ mol giữa nền RT và MIBK là từ 1:2 đến 10, tốt hơn là từ 1:2 đến 6. Với các tỷ lệ mol này, phản ứng sẽ triệt để hơn và có thể áp dụng trong sản xuất công nghiệp.

Tốt hơn, lượng chất xúc tác được sử dụng là từ 0,01 đến 1% theo khối

lượng của nền RT trên khối lượng của Pd, tốt hơn là từ 0,02 đến 0,2% theo khối lượng. Với các tỷ lệ ưu tiên này, phản ứng có thể được thực hiện một cách triệt để, và việc kiểm soát được hàm lượng chất xúc tác trong khoảng ưu tiên còn làm giảm được giá thành sản xuất.

Tốt hơn, nhiệt độ của quy trình một-bước là từ 100°C đến 200°C, và áp suất của hydro tốt hơn là từ 1,5 đến 3MPa.

Tốt hơn, nhiệt độ của phản ứng loại nước trong quy trình hai-bước là từ 120°C đến 140°C, nhiệt độ của phản ứng hydro hóa tốt hơn là từ 100°C đến 200°C, và áp suất của hydro tốt hơn là từ 1,5 đến 3MPa.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các phương pháp điều chế cụ thể các chất xúc tác Pd/cacbon chứa lưu huỳnh được đề xuất bởi sáng chế, và hiệu quả mang lại từ việc sử dụng các chất xúc tác được điều chế vào các chất chống oxy hóa PPD sẽ được mô tả rõ hơn qua các phương án dưới đây. Tuy nhiên, cần được hiểu là sáng chế không bị giới hạn bởi các phương án này.

Phương án 1

Cân 10g cacbon hoạt tính có độ mịn hạt là 100 mắt sàng, và diện tích bề mặt riêng là 1200m²/g, bổ sung cacbon hoạt tính vào 100ml nước đã khử ion để điều chế huyền phù ở nhiệt độ là 80°C, thêm nhỏ giọt 10ml dung dịch H₂PdCl₄ (hàm lượng Pd là 0,05g/ml), khuấy trong 2 giờ, điều chỉnh giá trị pH của dung dịch đến 8 bằng dung dịch NaOH 10% theo khối lượng, giảm nhiệt độ đến nhiệt độ trong phòng, lọc, và rửa bánh lọc đến trung tính bằng nước đã khử ion, sau đó điều chế bánh lọc thành huyền phù ở nhiệt độ 40 °C, thêm nhỏ giọt 2ml dung dịch hydrazin hydrat có nồng độ 85%, khuấy trong 2 giờ, lọc,

rửa bánh lọc đến trung tính bằng nước đã khử ion, làm khô bánh lọc ở nhiệt độ 100°C trong điều kiện chân không, tiến hành lưu hóa bánh lọc, điều chế bánh lọc thành huyền phù ở nhiệt độ 40°C bằng 100ml metanol, thêm nhỏ giọt 0,1ml methyl mercaptan, khuấy trong 2 giờ, lọc, làm khô bánh lọc ở nhiệt độ 100°C trong điều kiện chân không để thu được chất xúc tác Pd-cacbon hoạt tính đã lưu hóa.

Phương án 2

Cân 10g cacbon hoạt tính có độ mịn hạt là 200 mắt sàng, và diện tích bề mặt riêng là 1400m²/g, bổ sung cacbon hoạt tính vào 100ml nước đã khử ion để điều chế huyền phù ở nhiệt độ từ 60°C, thêm nhỏ giọt 6ml dung dịch H₂PdCl₄ (hàm lượng Pd là 0,05g/ml), khuấy trong 3 giờ, điều chỉnh giá trị pH của dung dịch đến 8,5 bằng dung dịch NaOH 10% theo khối lượng, giảm nhiệt độ đến nhiệt độ trong phòng, lọc, và rửa bánh lọc đến trung tính bằng nước đã khử ion, sau đó điều chế bánh lọc thành huyền phù ở nhiệt độ 60°C, thêm nhỏ giọt 10ml metanol, khuấy trong 4 giờ, lọc, rửa bánh lọc đến trung tính bằng nước đã khử ion, làm khô bánh lọc ở nhiệt độ 90°C trong điều kiện chân không, tiến hành lưu hóa bánh lọc, điều chế bánh lọc thành huyền phù ở nhiệt độ 60°C bằng 150ml etanol, thêm nhỏ giọt 0,1ml diphenyl thioete, khuấy trong 4 giờ, lọc, làm khô bánh lọc ở nhiệt độ 80°C trong điều kiện chân không để thu được chất xúc tác Pd-cacbon hoạt tính đã lưu hóa.

Phương án 3

Cân 10g cacbon hoạt tính có độ mịn hạt là 150 mắt sàng, và diện tích bề mặt riêng là 1400m²/g, bổ sung cacbon hoạt tính vào 100ml nước đã khử ion để điều chế huyền phù ở nhiệt độ 60°C, thêm nhỏ giọt 20ml dung dịch H₂PdCl₄

(hàm lượng Pd là 0,05g/ml), khuấy trong 4 giờ, điều chỉnh giá trị pH của dung dịch đến 9 bằng dung dịch NaOH 10% theo khối lượng, giảm nhiệt độ đến nhiệt độ trong phòng, lọc, và rửa bánh lọc đến trung tính bằng nước đã khử ion, sau đó điều chế bánh lọc thành huyền phù ở nhiệt độ 60°C, thêm nhỏ giọt 35ml formaldehyt có nồng độ 40% theo khối lượng, khuấy trong 4 giờ, lọc, rửa bánh lọc đến trung tính bằng nước đã khử ion, làm khô bánh lọc ở nhiệt độ 90°C trong điều kiện chân không, tiến hành lưu hóa bánh lọc, điều chế bánh lọc thành huyền phù ở nhiệt độ 60°C bằng 200ml axeton, thêm nhỏ giọt 0,8ml thiofuran, khuấy trong 4 giờ, lọc, làm khô bánh lọc ở nhiệt độ 90°C trong điều kiện chân không để thu được chất xúc tác Pd-cacbon hoạt tính đã lưu hóa.

Phương án 4

Cân 10g cacbon hoạt tính có độ mịn hạt là 400 mắt sàng, và diện tích bề mặt riêng là 1600m²/g, bổ sung cacbon hoạt tính vào 100ml nước đã khử ion để điều chế huyền phù ở nhiệt độ từ 60°C, thêm nhỏ giọt 4ml dung dịch H₂PdCl₄ (hàm lượng Pd là 0,05g/ml), khuấy trong 2 giờ, điều chỉnh giá trị pH của dung dịch đến 7,5 bằng dung dịch NaOH 10% theo khối lượng, giảm nhiệt độ đến nhiệt độ trong phòng, lọc, và rửa bánh lọc đến trung tính bằng nước đã khử ion, sau đó điều chế bánh lọc thành huyền phù ở nhiệt độ 30°C, thêm nhỏ giọt 15ml axit formic có nồng độ 40% theo khối lượng, khuấy trong 4 giờ, lọc, rửa bánh lọc đến trung tính bằng nước đã khử ion, làm khô bánh lọc ở nhiệt độ 90°C trong điều kiện chân không, tiến hành lưu hóa bánh lọc, điều chế bánh lọc thành huyền phù ở nhiệt độ 60°C bằng 50ml MIBK, thêm nhỏ giọt 0,1ml dimetyl disulfua, khuấy trong 4 giờ, lọc, làm khô bánh lọc ở nhiệt độ 110°C trong điều kiện chân không để thu được chất xúc tác Pd-cacbon hoạt tính đã

lưu hóa.

Phương án 5

Cân 10g cacbon hoạt tính có độ mịn hạt là 300 mắt sàng, và diện tích bề mặt riêng là $1600\text{m}^2/\text{g}$, bổ sung cacbon hoạt tính vào 100ml nước đã khử ion để điều chế huyền phù ở nhiệt độ 60°C , thêm nhỏ giọt 10ml dung dịch H_2PdCl_4 (hàm lượng Pd là $0,05\text{g}/\text{ml}$), khuấy trong 2 giờ, điều chỉnh giá trị pH của dung dịch đến 8,5 bằng dung dịch NaOH 10% theo khối lượng, giảm nhiệt độ đến nhiệt độ trong phòng, lọc, và rửa bánh lọc đến trung tính bằng nước đã khử ion, sau đó điều chế bánh lọc thành huyền phù ở nhiệt độ 30°C , thêm nhỏ giọt 3ml hydrazin hydrat có nồng độ 85% theo khối lượng, khuấy trong 4 giờ, lọc, rửa bánh lọc đến trung tính bằng nước đã khử ion, làm khô bánh lọc ở nhiệt độ 90°C trong điều kiện chân không, tiến hành lưu hóa bánh lọc, điều chế bánh lọc thành huyền phù ở nhiệt độ 60°C bằng 200ml nước, thêm từ từ 0,5ml khí hydro sulfua ở dạng bột khí, khuấy trong 4 giờ, lọc, và làm khô bánh lọc ở nhiệt độ 100°C trong điều kiện chân không để thu được chất xúc tác Pd-cacbon hoạt tính đã lưu hóa.

Phương án 6

Cân 10g cacbon hoạt tính có độ mịn hạt là 250 mắt sàng, và diện tích bề mặt riêng là $1600\text{m}^2/\text{g}$, bổ sung cacbon hoạt tính vào 100ml nước đã khử ion để điều chế huyền phù ở nhiệt độ 60°C , thêm nhỏ giọt 10ml dung dịch H_2PdCl_4 (hàm lượng Pd là $0,05\text{g}/\text{ml}$), khuấy trong 2 giờ, điều chỉnh giá trị pH của dung dịch đến 8,5 bằng dung dịch NaOH 10% theo khối lượng, giảm nhiệt độ đến nhiệt độ trong phòng, lọc, và rửa bánh lọc đến trung tính bằng nước đã khử ion, sau đó điều chế bánh lọc thành huyền phù ở nhiệt độ 30°C , thêm nhỏ giọt 3ml

hydrazin hydrat có nồng độ 85% theo khối lượng, khuấy trong 4 giờ, lọc, rửa bánh lọc đến trung tính bằng nước đã khử ion, làm khô bánh lọc ở nhiệt độ 90°C trong điều kiện chân không, tiến hành lưu hóa bánh lọc, điều chế bánh lọc thành huyền phù ở nhiệt độ 60°C bằng 200ml nước, thêm nhỏ giọt 7ml dung dịch natri sulfua ($1,1\text{g/cm}^3$) có nồng độ 10% theo khối lượng, khuấy trong 4 giờ, lọc, và làm khô bánh lọc ở nhiệt độ 100°C trong điều kiện chân không để thu được chất xúc tác Pd-cacbon hoạt tính đã lưu hóa.

Các Phương án 7 đến 13

Các phương pháp điều chế theo các phương án 7-13 là tương tự với phương pháp điều chế theo phương án 1, ngoại trừ cacbon hoạt tính được sử dụng, lượng nạp của Pd, sulfua, tỷ lệ mol giữa sulfua và Pd, và dung môi được sử dụng trong huyền phù là khác nhau. Các điều kiện được ghi chi tiết trong Bảng 1 và các quy trình điều chế này sẽ không được nhắc lại ở đây.

Các Phương án 14 đến 26 là các phương án sử dụng các chất xúc tác Pd được điều chế bằng các phương pháp điều chế trên trong tổng hợp chất xúc tác:

Phương án 14

Cho 0,74g chất xúc tác Pd được điều chế theo phương án 1, 73,6g nền RT, và 200ml MIBK vào bình phản ứng thép không gỉ áp suất cao dung tích 500ml, đậy bình phản ứng lại, thay không khí trong bình phản ứng bằng nitơ ba lần và sau đó bằng hydro ba lần, tăng nhiệt độ đến 140°C, trong đó áp suất của hydro là 2MPa, bắt đầu khuấy với tốc độ 900 vòng/phút, cho phản ứng trong 4 giờ, kết thúc phản ứng, lấy dung dịch phản ứng ra sau khi nhiệt độ đã giảm đến nhiệt độ trong phòng, lọc loại chất xúc tác, phân tích dịch lọc bằng sắc ký khí,

trong đó các kết quả cho thấy rằng tỷ lệ chuyển hóa của nền RT là 99,5%, tính chọn lọc đối với chất chống oxy hóa cao su 4020 là 99,5%, và tính chọn lọc đối với MIBK là 99,8%.

Phương án 15

Cho 0,55g chất xúc tác Pd được điều chế theo phương án 2, 55,2g nền RT, và 187ml MIBK vào bình phản ứng thép không gỉ áp suất cao dung tích 500ml, đậy bình phản ứng lại, thay không khí trong bình phản ứng bằng nitơ ba lần và sau đó bằng hydro ba lần, tăng nhiệt độ đến 160°C, trong đó áp suất của hydro là 3MPa, bắt đầu khuấy với tốc độ 900 vòng/phút, cho phản ứng trong 5 giờ, kết thúc phản ứng, lấy dung dịch phản ứng ra sau khi nhiệt độ đã giảm đến nhiệt độ trong phòng, lọc loại chất xúc tác, phân tích dịch lọc bằng sắc ký khí, trong đó các kết quả cho thấy rằng tỷ lệ chuyển hóa của nền RT là 99,8%, tính chọn lọc đối với chất chống oxy hóa cao su 4020 là 98,7%, và tính chọn lọc đối với MIBK là 99,7%.

Phương án 16

Cho 0,74g chất xúc tác Pd được điều chế theo phương án 3, 73,6g nền RT, và 150ml MIBK vào bình phản ứng thép không gỉ áp suất cao dung tích 500ml, đậy bình phản ứng lại, thay không khí trong bình phản ứng bằng nitơ ba lần và sau đó bằng hydro ba lần, tăng nhiệt độ đến 100°C, trong đó áp suất của hydro là 3MPa, bắt đầu khuấy với tốc độ 900 vòng/phút, cho phản ứng trong 3 giờ, kết thúc phản ứng, lấy dung dịch phản ứng ra sau khi nhiệt độ đã giảm đến nhiệt độ trong phòng, lọc loại chất xúc tác, phân tích dịch lọc bằng sắc ký khí, trong đó các kết quả cho thấy rằng tỷ lệ chuyển hóa của nền RT là 99,3%, tính chọn lọc đối với chất chống oxy hóa cao su 4020 là 99,5%, và tính chọn lọc

đối với MIBK là 99,9%.

Phương án 17

Cho 0,55g chất xúc tác Pd được điều chế theo phương án 4, 55,2g nền RT, và 225ml MIBK vào bình phản ứng thép không gỉ áp suất cao dung tích 500ml, đầy bình phản ứng lại, thay không khí trong bình phản ứng bằng nitơ ba lần và sau đó bằng hydro ba lần, tăng nhiệt độ đến 160°C, trong đó áp suất của hydro là 1MPa, bắt đầu khuấy với tốc độ 900 vòng/phút, cho phản ứng trong 6 giờ, kết thúc phản ứng, lấy dung dịch phản ứng ra sau khi nhiệt độ đã giảm đến nhiệt độ trong phòng, lọc loại chất xúc tác, phân tích dịch lọc bằng sắc ký khí, trong đó các kết quả cho thấy rằng tỷ lệ chuyển hóa của nền RT là 99,4%, tính chọn lọc đối với chất chống oxy hóa cao su 4020 là 99,4%, và tính chọn lọc đối với MIBK là 99,6%.

Phương án 18

Cho 1,5g chất xúc tác Pd được điều chế theo phương án 5, 55,2g nền RT, và 225ml MIBK vào bình phản ứng thép không gỉ áp suất cao dung tích 500ml, đầy bình phản ứng lại, thay không khí trong bình phản ứng bằng nitơ ba lần và sau đó bằng hydro ba lần, tăng nhiệt độ đến 220°C, trong đó áp suất của hydro là 2,5MPa, bắt đầu khuấy với tốc độ 900 vòng/phút, cho phản ứng trong 4 giờ, kết thúc phản ứng, lấy dung dịch phản ứng ra sau khi nhiệt độ đã giảm đến nhiệt độ trong phòng, lọc loại chất xúc tác, phân tích dịch lọc bằng sắc ký khí, trong đó các kết quả cho thấy rằng tỷ lệ chuyển hóa của nền RT là 98,9%, tính chọn lọc đối với chất chống oxy hóa cao su 4020 là 99,5%, và tính chọn lọc đối với MIBK là 99,2%.

Phương án 19

Cho 55,2g nền RT, 225ml MIBK và 2g cacbon hoạt tính vào bình đáy tròn dung tích 500ml được trang bị thiết bị phân ly nước, tăng nhiệt độ phản ứng đến 130°C và tiến hành quá trình ngưng tụ loại nước trong 4 giờ kèm theo khuấy, bổ sung imin thu được bằng phản ứng ngưng tụ, 150ml MIBK và 0,55g chất xúc tác Pd được điều chế theo phương án 6, vào bình phản ứng thép không gỉ áp suất cao dung tích 500ml, đầy bình phản ứng lại, thay không khí trong bình phản ứng bằng nitơ ba lần và sau đó bằng hydro ba lần, tăng nhiệt độ đến 200°C, trong đó áp suất của hydro là 2MPa, bắt đầu khuấy với tốc độ 900 vòng/phút, cho phản ứng trong 4 giờ, kết thúc phản ứng, lấy dung dịch phản ứng ra sau khi nhiệt độ đã giảm đến nhiệt độ trong phòng, lọc loại chất xúc tác, phân tích dịch lọc bằng sắc ký khí, trong đó các kết quả cho thấy rằng tỷ lệ chuyển hóa của nền RT là 99,0%, tính chọn lọc đối với chất chống oxy hóa cao su 4020 là 99,6%, và tính chọn lọc đối với MIBK là 99,1%.

Các Phương án 20 đến 26

Quy trình của các phương án 20 đến 26 là giống với quy trình của các phương án 14 đến 19, ngoại trừ các chất xúc tác được sử dụng là khác nhau và các quy trình phản ứng này có thể là các quy trình một-bước hoặc các quy trình hai-bước. Các điều kiện cụ thể được chỉ ra trong Bảng 2, và việc mô tả các quy trình này sẽ không được nhắc lại ở đây nữa.

Phương án 27 (Điều chế IPPD)

Cho 0,74g chất xúc tác Pd được điều chế theo phương án 1, 92g nền RT và 51ml axeton vào bình phản ứng thép không gỉ áp suất cao dung tích 500 ml, đầy bình phản ứng lại, thay không khí trong bình phản ứng bằng nitơ ba lần và sau đó bằng hydro ba lần, tăng nhiệt độ đến 150°C, trong đó áp suất của hydro

là 3,0MPa, bắt đầu khuấy với tốc độ 900 vòng/phút, cho phản ứng trong 4 giờ, kết thúc phản ứng, lấy dung dịch phản ứng ra sau khi nhiệt độ đã giảm đến nhiệt độ trong phòng, lọc loại chất xúc tác, phân tích dịch lọc bằng sắc ký khí, trong đó các kết quả cho thấy rằng tỷ lệ chuyển hóa của nền RT là 99,5%, tính chọn lọc đối với IPPD là 99,6%, và tính chọn lọc đối với axeton là 99,8%.

Ví dụ so sánh 1 và ví dụ so sánh 2 là các ví dụ sử dụng các chất xúc tác Pd/cacbon không được lưu hóa trong xúc tác và tổng hợp chất chống oxy hóa cao su 4020.

Ví dụ so sánh 1

Cho 1,5g chất xúc tác Pd/cacbon chưa lưu hóa có lượng nạp là 5%, 55,2g nền RT và 225ml MIBK vào bình phản ứng thép không gỉ áp suất cao dung tích 500ml, đậy bình phản ứng lại, thay không khí trong bình phản ứng bằng nitơ ba lần và sau đó bằng hydro ba lần, tăng nhiệt độ đến 160°C, trong đó áp suất của hydro là 2,5MPa, bắt đầu khuấy với tốc độ 900 vòng/phút, cho phản ứng trong 4 giờ, kết thúc phản ứng, lấy dung dịch phản ứng ra sau khi nhiệt độ đã giảm đến nhiệt độ trong phòng, lọc loại chất xúc tác, phân tích dịch lọc bằng sắc ký khí, trong đó các kết quả cho thấy rằng tỷ lệ chuyển hóa của nền RT là 99,4%, tính chọn lọc đối với chất chống oxy hóa cao su 4020 là 81,6%, và tính chọn lọc đối với MIBK là 99,1%.

Ví dụ so sánh 2

Cho 55,2g nền RT, 225ml MIBK và 2g cacbon hoạt tính vào bình đáy tròn dung tích 500ml được trang bị thiết bị phân ly nước, tăng nhiệt độ phản ứng đến 130°C và tiến hành quá trình ngưng tụ loại nước trong 4 giờ kèm theo khuấy, bổ sung imin thu được bằng phản ứng ngưng tụ, 150ml MIBK và 0,55g

chất xúc tác Pd/cacbon chưa lưu hóa có lượng nạp là 3% vào bình phản ứng thép không gỉ áp suất cao dung tích 500ml, đẩy bình phản ứng lại, thay không khí trong bình phản ứng bằng nitơ ba lần và sau đó bằng hydro ba lần, tăng nhiệt độ đến 180°C, trong đó áp suất của hydro là 2MPa, bắt đầu khuấy với tốc độ 900 vòng/phút, cho phản ứng trong 4 giờ, kết thúc phản ứng, lấy dung dịch phản ứng ra sau khi nhiệt độ đã giảm đến nhiệt độ trong phòng, lọc loại chất xúc tác, phân tích dịch lọc bằng sắc ký khí, trong đó các kết quả cho thấy rằng tỷ lệ chuyển hóa của nền RT là 99,8%, tính chọn lọc đối với chất chống oxy hóa cao su 4020 là 75,2%, và tính chọn lọc đối với MIBK là 99,2%.

Bảng 1 Các chất xúc tác Pd-cacbon hoạt tính đã lưu hóa được đề xuất bởi các Phương án 1 đến 13

	Cacbon hoạt tính	Lượng nạp của Pd	Tỷ lệ mol giữa sulfua và Pd	Sulfua	Dung môi huyền phù
Phương án 1	100 mắt sàng 1200m ² /g	5% theo khối lượng	0,38:1	Metyl mercaptan	Metanol
Phương án 2	200 mắt sàng 1400m ² /g	3% theo khối lượng	0,21:1	Diphenyl thioete	Etanol
Phương án 3	150 mắt sàng 1400m ² /g	10% theo khối lượng	1.05:1	Thiofuran	Axeton
Phương án 4	400 mắt sàng 1600m ² /g	2% theo khối lượng	0,58:1	Dimetyl disulfua	MIBK
Phương án 5	300 mắt sàng 1600m ² /g	5% theo khối lượng	-	Hydro sulfua gas	Nước
Phương án	250 mắt sàng	5% theo	2,1:1	Natri sulfua	Nước

6	sàng 1600m ² /g	khối lượng			
Phương án 7	50 mắt sàng 600m ² /g	0,5% theo khối lượng	0,1:1	Etyl thiol	Etyl axetat
Phương án 8	1000 mắt sàng 1800m ² /g	0,3% theo khối lượng	5:1	Etyl thioete	Etanol
Phương án 9	1200 mắt sàng 2000m ² /g	15% theo khối lượng	10:1	Amoni sulfua	Nước
Phương án 10	200 mắt sàng 1400m ² /g	4% theo khối lượng	11:1	Amoni hydrosulfua	Nước
Phương án 11	150 mắt sàng 1400m ² /g	8% theo khối lượng	0,05:1	Kali hydrosulfua	Nước
Phương án 12	250 mắt sàng 1600m ² /g	5% theo khối lượng	4:1	Metyl mercaptan và diphenyl thioete với tỷ lệ là 2:1	Metanol
Phương án 13	50 mắt sàng 600m ² /g	0,5% theo khối lượng	8:1	Amoni sulfua và kali hydrosulfua với tỷ lệ là 1:1	Nước

Bảng 2 Ảnh hưởng của các chất xúc tác được đề xuất bởi sáng chế và các ví dụ so sánh trong các phản ứng

	Chất xúc tác	Quy trình phản ứng	Lượng chất xúc tác	Tỷ lệ chuyển hóa của nền RT	Tính chọn lọc đối với chất chống oxy hóa	Tính chọn lọc đối với MIBK
--	-----------------	-----------------------	--------------------------	--------------------------------------	---	-------------------------------------

					cao su 4020	
Phương án 14	Phương án 1	Quy trình một-bước	0,05% theo khối lượng	99,5%	99,5%	99,8%
Phương án 15	Phương án 2	Quy trình một-bước	0,03% theo khối lượng	99,8%	99,7%	99,7%
Phương án 16	Phương án 3	Quy trình một-bước	0,1% theo khối lượng	99,3%	99,5%	99,9%
Phương án 17	Phương án 4	Quy trình hai-bước	0,02% theo khối lượng	99,4%	99,8%	99,6%
Phương án 18	Phương án 5	Quy trình hai-bước	0,14% theo khối lượng	98,9%	99,5%	99,2%
Phương án 19	Phương án 6	Quy trình hai-bước	0,05% theo khối lượng	99,0%	99,6%	99,1%
Phương án 20	Phương án 7	Quy trình một-bước	0,2% theo khối lượng	99,1%	99,4%	99,7%
Phương án 21	Phương án 8	Quy trình một-bước	0,5% theo khối lượng	99,4%	99,6%	99,5%
Phương án 22	Phương án 9	Quy trình một-bước	0,6% theo khối lượng	98,9%	99,3%	99,7%
Phương án 23	Phương án 10	Quy trình một-bước	1,00% theo khối lượng	99,1%	99,3%	99,7%
Phương án 24	Phương án 11	Quy trình hai-bước	0,005% theo khối lượng	99,3%	99,2%	99,2%
Phương	Phương	Quy trình	2,00%	99,3%	99,4%	99,8%

án 25	án 12	hai-bước	theo khối lượng			
Phương án 26	Phương án 13	Quy trình hai-bước	0,8% theo khối lượng	99,5%	99,2%	99,8%
Phương án 27	Phương án 1	Quy trình một-bước	0,05% theo khối lượng	99,5%	99,6%	99,8%
Ví dụ so sánh 1	Chất xúc tác Pd/cacbon chưa lưu hóa	Quy trình một-bước	0,13% theo khối lượng	99,4%	81,6%	99,1%
Ví dụ so sánh 2	Chất xúc tác Pd/cacbon chưa lưu hóa	Quy trình hai-bước	0,03% theo khối lượng	99,8%	75,2%	99,2%

So sánh với tình trạng kỹ thuật, sáng chế có những điểm ưu việt sau:

1) hoạt tính cao và tính chọn lọc cao, sáng chế sử dụng chất xúc tác Pd/cacbon đã lưu hóa để tổng hợp chất chống oxy hóa cao su PPD, ví dụ như phản ứng của chất chống oxy hóa cao su 4020, thể hiện hoạt tính và tính chọn lọc rất cao, với tỷ lệ chuyển hóa nền RT cao đến 99,8%, tính chọn lọc đối với chất chống oxy hóa cao su 4020 cao đến 99,5%, và tính chọn lọc đối với MIBK là trên 99,5%;

2) giá thành thấp, thành phần chính của chất xúc tác được sử dụng trong sáng chế là Pd, và lượng nạp của Pd là tương tự như lượng nạp của platin trong chất xúc tác platin/cacbon; do đó, chất xúc tác Pd/cacbon chứa lưu huỳnh, có lợi ích kinh tế lớn hơn, là rẻ hơn so với chất xúc tác platin/cacbon truyền thống.

Trên đây chỉ là các phương án được ưu tiên của sáng chế và không nên coi là sự giới hạn sáng chế. Đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này, sáng chế có thể có nhiều cải biến và thay đổi. Bất kỳ sự cải biến, thay thế tương đương, cải thiện nào hay các phương án tương tự đều thuộc nguyên lý của sáng chế thì đều nằm trong phạm vi bảo hộ của sáng chế.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chất xúc tác paladi-cacbon chứa lưu huỳnh, chất này bao gồm:

cacbon hoạt tính,

paladi được nạp lên cacbon hoạt tính với lượng nạp nằm trong khoảng từ 0,5 đến 10% tổng trọng lượng chất xúc tác, các hợp chất paladi lưu hoá được điều chế bằng cách bất hoạt một phần paladi được nạp lên cacbon hoạt tính bằng một hợp chất chứa lưu huỳnh với tỷ lệ mol giữa hợp chất chứa lưu huỳnh và paladi nằm trong khoảng từ 0,1:1 đến 10:1, và

hợp chất chứa lưu huỳnh được hấp phụ chọn lọc lên bề mặt của chất xúc tác,

trong đó hợp chất chứa lưu huỳnh được lựa chọn từ nhóm bao gồm thiol, thioete, alkyl disulfua, thiofuran, amoni hydrosulfua, hydrosulfua của kim loại kiềm, và hỗn hợp của chúng.

2. Chất xúc tác paladi-cacbon chứa lưu huỳnh theo điểm 1, trong đó cacbon hoạt tính có độ mịn hạt nằm trong khoảng từ 50 đến 1000mesh (từ 13 μ m đến 297 μ m).

3. Chất xúc tác paladi-cacbon chứa lưu huỳnh theo điểm 1, trong đó cacbon hoạt tính có diện tích bề mặt riêng nằm trong khoảng từ 600 đến 1800m²/g.

4. Chất xúc tác paladi-cacbon chứa lưu huỳnh theo điểm 1, trong đó chất xúc tác này được điều chế bằng cách:

nạp paladi lên cacbon hoạt tính để thu được chất xúc tác paladi-cacbon,

trộn chất xúc tác paladi-cacbon với dung môi để thu được huyền phù,

bổ sung hợp chất chứa lưu huỳnh vào huyền phù và xử lý chất xúc tác paladi-cacbon ở nhiệt độ được xác định trước, và

loại chất lỏng khỏi chất xúc tác paladi cacbon đã được xử lý và làm khô để thu được chất xúc tác paladi-cacbon chứa lưu huỳnh.

5. Chất xúc tác paladi-cacbon chứa lưu huỳnh theo điểm 4, trong đó dung môi là metanol, etanol, axeton, metyl isobutyl keton, isopropanol, tert-butanol, isoamyl keton, octanon, nước, hoặc hỗn hợp của chúng.

6. Chất xúc tác paladi-cacbon chứa lưu huỳnh theo điểm 1, trong đó hợp chất chứa lưu huỳnh là metyl mercaptan, etyl thiol, metyl thioete, etyl thioete, diphenyl thioete, dimetyl disulfua, thiofuran, amoni hydrosulfua, kali hydrosulfua, hoặc hỗn hợp của chúng.

7. Phương pháp điều chế chất xúc tác paladi-cacbon chứa lưu huỳnh theo điểm 1, phương pháp này bao gồm bước:

nạp paladi lên cacbon hoạt tính để thu được chất xúc tác

paladi-cacbon,

trộn chất xúc tác paladi-cacbon với dung môi để thu được huyền phù, bổ sung sulfua vào huyền phù, và xử lý chất xúc tác paladi-cacbon ở nhiệt độ được xác định trước, và

loại chất lỏng khỏi chất xúc tác paladi cacbon đã được xử lý và làm khô để thu được chất xúc tác paladi-cacbon chứa lưu huỳnh.

8. Phương pháp theo điểm 7, trong đó tỷ lệ mol giữa sulfua được bổ sung vào huyền phù và paladi được nạp lên chất xúc tác nằm trong khoảng từ 0,1:1 đến 10:1.

9. Phương pháp theo điểm 8, trong đó tỷ lệ mol giữa sulfua được bổ sung vào huyền phù và paladi được nạp lên chất xúc tác nằm trong khoảng từ 0,1:1 đến 1:1.

10. Phương pháp theo điểm 7, trong đó dung môi là rượu, keton, nước, hoặc hỗn hợp của chúng.

11. Phương pháp theo điểm 10, trong đó dung môi là metanol, etanol, axeton, metyl isobutyl keton, isopropanol, tert-butanol, isoamyl keton, octanon, nước, hoặc hỗn hợp của chúng.

12. Phương pháp theo điểm 7, trong đó tỷ lệ thể tích giữa chất xúc tác paladi-cacbon và dung môi để tạo huyền phù nằm trong khoảng từ 1:5 đến 1:1000.

13. Phương pháp theo điểm 7, trong đó cacbon hoạt tính có độ mịn hạt nằm trong khoảng từ 50 đến 1000mesh (từ 13 μ m đến 297 μ m).
14. Phương pháp theo điểm 13, trong đó cacbon hoạt tính có độ mịn hạt nằm trong khoảng từ 80 đến 500mesh (từ 25 μ m đến 177 μ m).
15. Phương pháp theo điểm 7, trong đó cacbon hoạt tính có diện tích bề mặt riêng nằm trong khoảng từ 600 đến 1800m²/g.
16. Phương pháp theo điểm 15, trong đó cacbon hoạt tính có diện tích bề mặt riêng nằm trong khoảng từ 1000 đến 1500m²/g.
17. Phương pháp theo điểm 7, trong đó lượng paladi được nạp lên cacbon hoạt tính nằm trong khoảng từ 0,5 đến 10% tổng trọng lượng của chất xúc tác.
18. Phương pháp theo điểm 17, trong đó lượng paladi được nạp nằm trong khoảng từ 1 đến 5% tổng trọng lượng của chất xúc tác.
19. Phương pháp theo điểm 7, trong đó nhiệt độ xác định trước nằm trong khoảng từ 20°C đến 100°C.
20. Phương pháp theo điểm 7, trong đó paladi được nạp lên chất xúc tác là được xử lý với sulfua trong thời gian hơn 10 phút.
21. Phương pháp theo điểm 7, trong đó paladi được nạp lên cacbon hoạt tính bằng cách:

hoà tan cacbon hoạt tính trong dung môi thứ nhất để tạo huyền phù

thứ nhất,

bổ sung dung dịch chứa ion paladi vào huyền phù thứ nhất và trộn kỹ để tạo hỗn hợp,

điều chỉnh pH của hỗn hợp đến khoảng từ 7,1 đến 9 và lọc và rửa để thu được bánh lọc,

hoà tan bánh lọc trong dung môi thứ hai để tạo huyền phù thứ hai,

bổ sung chất khử vào huyền phù thứ hai để khử ion paladi, và

loại chất lỏng khỏi huyền phù thứ hai đã được khử để thu được chất xúc tác cacbon hoạt tính chứa paladi.

22. Phương pháp theo điểm 21, trong đó chất khử là formaldehyt, metanol, axit formic, hoặc muối kim loại kiềm của axit formic hoặc hydrazin hydrat.

23. Phương pháp theo điểm 21, trong đó tỷ lệ mol giữa chất khử và paladi được nạp nằm trong khoảng từ 2:1 đến 200:1.

24. Phương pháp điều chế para-phenyl diamin bao gồm bước cho 4-ADPA phản ứng với keton béo trong quá trình hydro hoá pha lỏng với sự có mặt của chất xúc tác paladi-cacbon chứa lưu huỳnh theo điểm 1.

25. Phương pháp theo điểm 24, trong đó lượng paladi được nạp lên chất xúc tác paladi-cacbon chứa lưu huỳnh nằm trong khoảng từ 0,01

đến 1% theo khối lượng của 4-ADPA.

26. Phương pháp theo điểm 24, trong đó 4-ADPA và keton béo được cho phản ứng theo quy trình một bước.

27. Phương pháp theo điểm 26, trong đó phản ứng được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 90°C đến 240°C và áp suất khí hydro nằm trong khoảng từ 1 đến 5MPa.

28. Phương pháp theo điểm 24, trong đó 4-ADPA và keton béo được cho phản ứng theo quy trình hai bước.

29. Phương pháp theo điểm 28, trong đó 4-ADPA và keton béo được cho phản ứng để tạo chất trung gian ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 120°C đến 150°C, và chất trung gian được cho phản ứng với khí hydro trong dung môi với sự có mặt của chất xúc tác paladi-cacbon chứa lưu huỳnh.

30. Phương pháp theo điểm 29, trong đó chất trung gian được hydro hoá ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 90°C đến 220°C và ở áp suất khí hydro nằm trong khoảng từ 1 đến 5MPa.

31. Phương pháp theo điểm 24, trong đó tỷ lệ mol giữa 4-ADPA và keton béo nằm trong khoảng từ 1:2 đến 1:10.

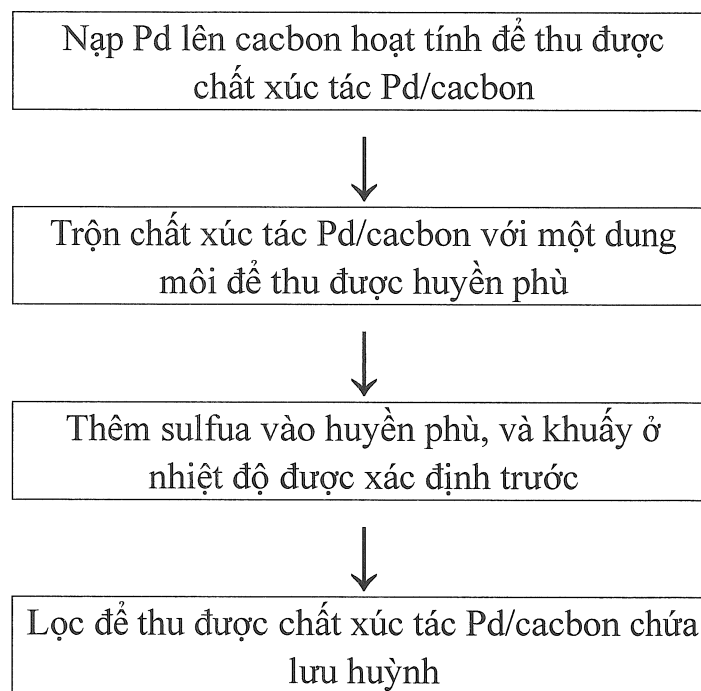


Fig. 1