



(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)



1-0035909

(51)^{2020.01} C07C 68/04; C07C 69/96; C07B 61/00 (13) B

(21) 1-2020-04478

(22) 08/01/2019

(86) PCT/JP2019/000181 08/01/2019

(87) WO 2019/138993 18/07/2019

(30) 2018-001936 10/01/2018 JP

(45) 26/06/2023 423

(43) 25/09/2020 390A

(73) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. (JP)

5-2, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8324 Japan

(72) HARADA Hidefumi (JP); ISOBE Takehiko (JP); LIU Hongyu (CN); SHINKAI Yousuke (JP); UMEZU Ryotaro (JP).

(74) Công ty TNHH một thành viên Sở hữu trí tuệ VCCI (VCCI-IP CO.,LTD)

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT ESTE CACBONAT

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất este cacbonat ở hiệu suất cao bằng quy trình đơn giản trong khi ngăn chặn sự tạo thành các sản phẩm phụ, chẳng hạn, phương pháp sản xuất este cacbonat béo. Vấn đề ở trên được giải quyết bằng phương pháp sản xuất este cacbonat, phương pháp này bao gồm phản ứng tạo ra este cacbonat trong đó rượu và cacbon đioxit phản ứng với sự có mặt của hợp chất nitril thơm và chất xúc tác, trong đó hàm lượng nước trong rượu được sử dụng trong phản ứng tạo ra este cacbonat là 0,10% khối lượng hoặc nhỏ hơn.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất este cacbonat như este cacbonat béo hoặc tương tự.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

"Este cacbonat" là tên thông dụng của hợp chất thu được do một nguyên tử hoặc hai nguyên tử trong số hai nguyên tử hydro của axit cacbonic, $\text{CO}(\text{OH})_2$, được thế bằng nhóm alkyl hoặc nhóm aryl, và có cấu trúc là RO-C(=O)-OR' (mỗi R và R' là nhóm hydrocacbon no hoặc nhóm hydrocacbon không no).

Este cacbonat được sử dụng làm chất phụ gia như chất phụ gia xăng để cải thiện chỉ số octan, chất phụ gia dầu diesel để làm giảm lượng hạt trong khí thải, hoặc tương tự. Este cacbonat cũng được sử dụng làm, chẳng hạn, chất alkyl hóa, chất cacbonyl hóa, dung môi hoặc tương tự để tổng hợp các nhựa hoặc các hợp chất hữu cơ như polycacbonat, uretan, các dược chất, hóa chất nông nghiệp hoặc tương tự, nguyên liệu của dung dịch điện phân của các pin ion lithi, nguyên liệu của dầu bôi trơn hoặc nguyên liệu của chất hấp thụ oxy để ngăn chặn làm gỉ các ống nồi hơi. Như có thể thấy, este cacbonat là hợp chất vô cùng hữu dụng.

Theo phương pháp sản xuất este cacbonat đã biết, este cacbonat được tổng hợp trực tiếp từ rượu và cacbon đioxit sử dụng chất xúc tác dị thể. Để cải thiện lượng este cacbonat sinh ra bằng phương pháp này, người ta đã nghiên cứu sử dụng hợp chất nitril thơm như 2-xyanopyridin, benzonitril hoặc tương tự làm chất hydrat hóa để cải thiện một cách đáng kể lượng sinh ra và tốc độ sinh ra este cacbonat, để thúc đẩy phản ứng một cách dễ dàng hơn ở áp suất gần bằng áp suất áp suất thường, và tăng tốc độ phản ứng (xem tài liệu sáng chế 1 và 2). Tuy nhiên, có vấn đề là phương pháp như vậy không đạt được mức thỏa đáng về lượng sinh ra hoặc tốc độ sinh ra.

Tài liệu trích dẫn

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số 2010-77113

Tài liệu sáng chế 2: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số 2012-162523

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề được giải quyết bởi sáng chế

Vì vấn đề về kỹ thuật mô tả ở trên của lĩnh vực kỹ thuật thông thường, mục đích của sáng chế là thu được phương pháp sản xuất este cacbonat, chẳng hạn, este cacbonat béo, ở hiệu suất cao bằng quy trình đơn giản đồng thời ngăn chặn sự sinh ra sản phẩm phụ.

Phương pháp giải quyết vấn đề

Để giải quyết vấn đề nêu trên, các tác giả sáng chế đã tiến hành các nghiên cứu về phương pháp sản xuất este cacbonat bằng cách cho rượu phản ứng với cacbon đioxit với sự có mặt của hợp chất nitril thơm. Kết quả nghiên cứu về các điều kiện phản ứng là các tác giả sáng chế đã khiến cho có thể sản xuất một cách có chọn lọc este cacbonat là hợp chất mong muốn ở hiệu suất cao, bằng cách ngăn chặn hàm lượng ẩm trong rượu và 2-xyanopyridin làm nguyên liệu hữu ích cho phản ứng tạo ra este cacbonat và do đó ngăn chặn sự sinh ra sản phẩm phụ.

Ngoài ra, theo sáng chế, hợp chất nitril thơm có thể được tái sinh bằng phản ứng loại nước hợp chất amit thơm sinh ra do sự hydrat hóa. Trong trường hợp này, este cacbonat có thể được sản xuất hiệu quả hơn. Nội dung chính của sáng chế là như sau.

[1] Phương pháp sản xuất este cacbonat, trong đó phương pháp này bao gồm phản ứng tạo ra este cacbonat bằng cách cho rượu và cacbon đioxit phản ứng với nhau với sự có mặt của hợp chất nitril thơm và chất xúc tác,

trong đó hàm lượng nước là rượu được sử dụng cho phản ứng tạo ra este cacbonat là 0,10% khối lượng hoặc nhỏ hơn.

[2] Phương pháp sản xuất este cacbonat theo mục [1] ở trên, trong đó áp suất trong phản ứng tạo ra este cacbonat là 0,6 MPa hoặc cao hơn.

[3] Phương pháp sản xuất este cacbonat theo mục [1] hoặc [2] ở trên, trong đó nhiệt độ phản ứng trong phản ứng tạo ra este cacbonat là 110°C hoặc cao hơn và 160°C hoặc thấp hơn.

[4] Phương pháp sản xuất este cacbonat theo mục bất kỳ trong số các mục từ mục [1] đến [3] ở trên, trong đó tỷ lệ mol của hợp chất nitril thơm và rượu là hợp chất nitril thơm : rượu = 1:1 đến 1:10.

[5] Phương pháp sản xuất este cacbonat theo mục bất kỳ trong số các mục từ mục [1] đến [4] ở trên, trong đó tỷ lệ mol của chất xúc tác, hợp chất nitril thơm và rượu là chất xúc tác : hợp chất nitril thơm : rượu = 1:100:200 đến 0.5:100:600.

[6] Phương pháp sản xuất este cacbonat theo mục bất kỳ trong số các mục từ mục [1] đến [5] ở trên, trong đó hợp chất nitril thơm bao gồm 2-xyanopyridin.

[7] Phương pháp sản xuất este cacbonat theo mục bất kỳ trong số các mục từ mục [1] đến [6] ở trên, trong đó chất xúc tác chứa CeO_2 .

[8] Phương pháp sản xuất este cacbonat theo mục bất kỳ trong số các mục từ mục [1] đến [7] ở trên, trong đó rượu bao gồm rượu béo, và ít nhất este cacbonat béo được sinh ra dưới dạng este cacbonat.

[9] Phương pháp sản xuất este cacbonat theo mục bất kỳ trong số các mục từ mục [1] đến [8] ở trên, trong đó rượu béo được biểu diễn bằng công thức (1) dưới đây:



(trong công thức (1), R là nhóm alkyl béo no mạch thẳng hoặc nhánh mà có thể chứa phần tử thế và có số cacbon từ 1 đến 10).

[10] Phương pháp sản xuất este cacbonat theo mục [9] ở trên, trong đó R trong công thức (1) là nhóm alkyl béo no có số cacbon từ 1 đến 4.

[11] Phương pháp sản xuất este cacbonat theo mục bất kỳ trong số các mục từ mục [8] đến [10] ở trên, trong đó rượu béo bao gồm 1-propanol.

[12] Phương pháp sản xuất este cacbonat theo mục bất kỳ trong số các mục từ mục [1] đến [11] ở trên, còn bao gồm ít nhất một trong các bước:

bước loại nước rượu thứ nhất để loại nước rượu trước khi rượu được sử dụng cho phản ứng tạo ra este cacbonat; và

bước loại nước rượu thứ hai để loại nước rượu sau khi rượu được sử dụng cho phản ứng tạo ra este cacbonat để tái sử dụng rượu.

[13] Phương pháp sản xuất este cacbonat theo mục bất kỳ trong số các mục từ mục [1] đến [12] ở trên, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước tái sinh để loại nước hợp chất amit thơm để tái sinh hợp chất nitril thơm, sau khi hợp chất nitril thơm được hydrat hóa với nước sinh ra nhờ phản ứng tạo ra este cacbonat để sinh ra hợp chất amit thơm.

[14] Phương pháp sản xuất este cacbonat theo mục bất kỳ trong số các mục từ mục [1] đến [13] ở trên, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước kiểm soát để cất giữ rượu trong khi giữ hàm lượng nước là rượu ở 0,10% khối lượng hoặc nhỏ hơn.

Hiệu quả của sáng chế

Theo sáng chế được mô tả ở trên, hàm lượng ẩm trong rượu cần sử dụng để sản xuất este cacbonat bị ngăn chặn, để este cacbonat dưới dạng hợp chất mong muốn có thể được sản xuất một cách chọn lọc ở hiệu suất cao trong khi ngăn chặn sự sinh ra sản phẩm phụ. Ngoài ra theo sáng chế, hoạt tính của chất xúc tác có thể được lấy lại hoàn toàn để làm cho chất xúc tác có thể tái sử dụng. Như được mô tả chi tiết dưới đây, chẳng hạn, loại rượu để rửa và loại rượu cần sử dụng để sản xuất este cacbonat được điều chỉnh, để sản lượng của este cacbonat có thể được cải thiện và quá trình sản xuất este cacbonat có thể được đơn giản hóa.

Như được mô tả ở trên, sáng chế có thể thực hiện phương pháp sản xuất este cacbonat có hiệu quả mà bằng phương pháp này este cacbonat là hợp chất mong muốn được sản xuất ở hiệu suất cao trong khi ngăn chặn được sự sinh ra sản phẩm phụ.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

FIG.1 thể hiện ví dụ về thiết bị sản xuất este cacbonat.

FIG.2 là biểu đồ thể hiện trạng thái của từng chất ở từng bước được tiến hành bằng cách sử dụng thiết bị sản xuất được thể hiện ở FIG.1.

FIG.3 là đồ thị thể hiện sản lượng của este cacbonat trong phản ứng tạo ra este cacbonat được tiến hành trong khi áp suất phản ứng bị thay đổi.

FIG.4 là đồ thị thể hiện tỷ lệ sinh ra của các sản phẩm phụ trong phản ứng tạo ra este cacbonat được tiến hành trong khi áp suất phản ứng bị thay đổi.

FIG.5 là đồ thị thể hiện sản lượng của este cacbonat trong phản ứng tạo ra este cacbonat được tiến hành trong khi tỷ lệ của rượu và hợp chất nitril thơm làm nguyên liệu bị thay đổi.

FIG.6 là đồ thị thể hiện tỷ lệ sinh ra của các sản phẩm phụ trong phản ứng tạo ra este cacbonat được tiến hành trong khi tỷ lệ của rượu và hợp chất nitril thơm làm nguyên liệu bị thay đổi.

FIG.7 là đồ thị thể hiện sản lượng của este cacbonat trong phản ứng tạo ra este cacbonat được tiến hành trong khi nhiệt độ phản ứng bị thay đổi.

FIG.8 là đồ thị thể hiện lượng sinh ra của các sản phẩm phụ trong phản ứng tạo ra este cacbonat được tiến hành trong khi nhiệt độ phản ứng bị thay đổi.

FIG.9 là đồ thị thể hiện sản lượng của este cacbonat trong phản ứng tạo ra este cacbonat được tiến hành trong khi áp suất phản ứng bị thay đổi ở các điều kiện trong đó tỷ lệ của hợp chất nitril thơm so với rượu khác với tỷ lệ trong phản ứng, các kết quả của nó được thể hiện ở FIG.3.

FIG.10 là đồ thị thể hiện tỷ lệ sinh ra của các sản phẩm phụ trong phản ứng tạo ra este cacbonat được tiến hành trong khi áp suất phản ứng bị thay đổi ở các điều kiện trong đó tỷ lệ của hợp chất nitril thơm so với rượu khác với tỷ lệ trong phản ứng, các kết quả của nó được thể hiện ở FIG.3.

FIG.11 là đồ thị thể hiện sản lượng của este cacbonat trong phản ứng tạo ra este cacbonat được tiến hành trong khi áp suất phản ứng bị thay đổi ở các điều kiện trong đó lượng chất xúc tác khác với lượng chất xúc tác trong phản ứng, các kết quả của nó được thể hiện ở FIG.9.

FIG.12 là đồ thị thể hiện tỷ lệ sinh ra của các sản phẩm phụ trong phản ứng tạo ra este cacbonat được tiến hành trong khi áp suất phản ứng bị thay đổi ở các điều kiện trong đó lượng chất xúc tác khác với lượng chất xúc tác trong phản ứng, các kết quả của nó được thể hiện ở FIG.10.

FIG.13 là đồ thị thể hiện sự thay đổi về lượng sinh ra este cacbonat theo thời gian trong phản ứng tạo ra este cacbonat trong trường hợp rượu chứa lượng lớn độ ẩm được sử dụng và trong trường hợp rượu chứa lượng nhỏ độ ẩm được sử dụng.

Mô tả chi tiết sáng chế

Dưới đây, phương án ưu tiên của sáng chế sẽ được mô tả một cách chi tiết với sự tham khảo các hình vẽ đi kèm. Trong bản mô tả và các hình vẽ, các thành phần về cơ bản có các chức năng hoặc cấu trúc giống nhau sẽ có cùng một số chỉ dẫn, và phần mô tả sẽ không được nhắc lại.

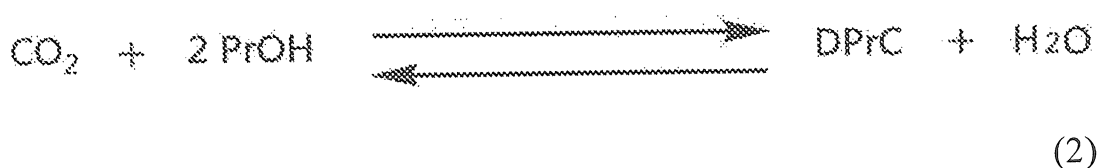
<1. Phương pháp sản xuất este cacbonat>

Phương pháp theo sáng chế để sản xuất este cacbonat bao gồm phản ứng tạo ra este cacbonat để sinh ra este cacbonat từ cacbon đioxit và rượu. Đối với phản ứng tạo ra este cacbonat, rượu béo, chẳng hạn, được sử dụng làm rượu để sinh ra este cacbonat béo. Dưới đây, phương pháp sản xuất este cacbonat như vậy sẽ được mô tả.

(Phản ứng tạo ra este cacbonat)

Phương pháp theo sáng chế để sản xuất este cacbonat bao gồm bước gây ra phản ứng để làm cho rượu và cacbon đioxit phản ứng trực tiếp với nhau với sự có mặt của chất xúc tác rắn chứa, chẳng hạn, CeO_2 (xeri oxit) hoặc tương tự (phản ứng tạo ra este cacbonat) để thu được este cacbonat. Ví dụ cụ thể về phản ứng tạo ra este cacbonat trong đó propanol (PrOH : ví dụ, 1-propyl rượu) được sử dụng để thu được dipropyl cacbonat ($\text{O}=\text{C}(\text{OPr})_2$: DPrC) được biểu diễn bằng công thức (2) dưới đây.

[Công thức hóa học 1]



(Rượu trong phản ứng tạo ra este cacbonat)

Rượu có thể sử dụng cho phản ứng tạo ra este cacbonat tốt hơn là rượu béo. Về rượu béo, rượu bất kỳ trong số rượu bậc nhất, rượu bậc hai và rượu bậc ba có thể sử dụng. Nói cách khác, rượu béo có thể là hỗn hợp gồm một, hoặc hai hoặc nhiều rượu trong các rượu này. Lưu ý là rượu có thể sử dụng trong phản ứng tạo ra este cacbonat không chỉ giới hạn ở rượu béo.

Chẳng hạn, trong công thức (1) trình bày ở trên, R của R-OH là nhóm aryl hoặc tương tự mà có thể bao gồm nhóm phenyl, nhóm benzyl hoặc phần lớn vòng (có thể là các vòng ngưng tụ). R tốt hơn là một trong hai loại là nhóm thom mà có thể chứa phân tử thể như halogen hoặc tương tự, và nhóm alkyl béo no mạch thẳng hoặc nhánh mà có thể chứa phân tử thể như halogen hoặc tương tự và có số cacbon từ 1 đến 10. Tốt hơn nữa là, rượu có công thức (1) là rượu béo như được mô tả ở trên. Trong trường hợp R là nhóm béo, số cacbon của R trong công thức (1) tốt hơn là 1 đến 8, tốt hơn nữa là 1 đến 6, còn tốt hơn nữa là 1 đến 4, và đặc biệt tốt hơn nữa là 2 đến 4. Trong trường hợp R là nhóm thom, số cacbon của R trong công thức (1) tốt hơn là 6 đến 24, tốt hơn nữa là 6 đến 20, và còn tốt hơn nữa là 6 đến 16.

Trong trường hợp là rượu béo, R trong công thức (1) có thể hoặc là nhóm alkyl béo no hoặc là nhóm alkyl không no. Chẳng hạn, R có thể gồm ba liên kết không no hoặc ít hơn, nhưng tốt hơn R là nhóm alkyl béo no. Tức là, R trong công thức (1) tốt hơn là nhóm alkyl béo no có số cacbon từ 1 đến 8, tốt hơn nữa là nhóm alkyl béo no có số cacbon từ 1 đến 6, và đặc biệt tốt hơn nữa là nhóm alkyl béo no có số cacbon từ 1 đến 4.

Các ví dụ cụ thể về rượu béo như vậy làm nguyên liệu có thể sử dụng cho phản ứng tạo ra este cacbonat bao gồm metanol, etanol, 1-propanol, isopropanol (2-propanol), 1-butanol, 2-butanol, rượu isobutyl, tert-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 1-heptanol, 1-octanol, 1-nonanol, rượu allylic, 2-metyl-1-propanol, xyclohexanmetanol, etylenglycol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol và tương tự. Việc sử dụng các rượu này làm tăng sản lượng của sản phẩm và cũng làm tăng tốc độ phản ứng, và do đó được ưu tiên. Các este cacbonat sinh ra do sử dụng các rượu nêu trên lần lượt là dimetyl cacbonat, dietyl cacbonat, dipropyl cacbonat, diisopropyl cacbonat, dibutyl cacbonat, dipentyl cacbonat, dihexyl cacbonat, diheptyl cacbonat, dioctyl cacbonat, dinonan cacbonat, diallyl cacbonat, di-2-metyl-propyl cacbonat, dixyclohexanmetyl cacbonat, dibenzyl cacbonat, etylen cacbonat, 1,2-propylen cacbonat, và 1,3-propylen cacbonat.

Trong số các ví dụ cụ thể nêu trên, ưu tiên sử dụng propanol hoặc butanol, đặc biệt là, 1-propanol (n-rượu propyl).

Trong trường hợp este cacbonat thu được nhờ phản ứng tạo ra este cacbonat được sử dụng làm nguyên liệu của diaryl cacbonat, ưu tiên sử dụng rượu có số cacbon từ 1 đến 6, và ưu tiên sử dụng rượu có số cacbon từ 1 đến 4, trong số các ví dụ cụ thể nêu trên.

(Lượng độ ẩm trong rượu cần sử dụng cho phản ứng tạo ra este cacbonat)

Trong phản ứng tạo ra este cacbonat, rượu có hàm lượng ẩm làm tạp chất là 0,10% khối lượng hoặc nhỏ hơn được sử dụng làm nguyên liệu. Hàm lượng ẩm trong rượu cần sử dụng trong phản ứng tạo ra este cacbonat tốt hơn là 0,09% khối lượng hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 0,08% khối lượng hoặc nhỏ hơn, còn

tốt hơn nữa là 0,07% khối lượng hoặc nhỏ hơn, chẳng hạn, 0,064% khối lượng hoặc nhỏ hơn, và đặc biệt tốt hơn nữa là 0,05% khối lượng hoặc nhỏ hơn.

Khi phản ứng tạo ra este cacbonat được tiếp tục trong thời gian tương đối dài, lượng nước là sản phẩm phụ không thể loại bỏ và hàm lượng ẩm sinh ra do tăng nguyên liệu bổ sung, hoặc nguyên liệu được chứa trong thùng hoặc tương tự hấp thụ độ ẩm trong môi trường. Kết quả là, lượng nước trong nguyên liệu được nhận thấy là có xu hướng tăng lên từng chút một. Để giữ các điều kiện phản ứng ở tình trạng tốt trong một thời gian dài trong tình huống như vậy, tốt hơn là ngăn hàm lượng ẩm có trong rượu cần sử dụng cho phản ứng tạo ra este cacbonat hoặc trong 2-xyanopyridin cần sử dụng cho phản ứng tạo ra este cacbonat làm chất loại nước. Cụ thể là, rượu được sử dụng theo lượng lớn hơn chất loại nước, và được tiêu thụ nhờ phản ứng và do đó nhu cầu cần bổ sung liên tục. Do đó, mong muốn kiểm soát được hàm lượng ẩm trong rượu. Hàm lượng ẩm trong rượu lúc bắt đầu phản ứng tốt hơn là 0,04% khối lượng hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 0,02% khối lượng hoặc nhỏ hơn, còn tốt hơn nữa là 0,01% khối lượng hoặc nhỏ hơn, và đặc biệt tốt hơn nữa là 0,005% khối lượng hoặc nhỏ hơn.

Trong trường hợp hàm lượng ẩm trong rượu cần sử dụng cho phản ứng tạo ra este cacbonat vượt quá 0,14%, sản lượng của este cacbonat, là hợp chất mong muốn, bị giảm, và lượng sản phẩm phụ được nhận thấy là có xu hướng tăng lên. Do đó, mong muốn là hàm lượng ẩm trong rượu là 0,14% hoặc nhỏ hơn.

(Bước loại nước rượu)

Ưu tiên là rượu chứa lượng tương đối lớn độ ẩm được loại nước trước khi sử dụng cho phản ứng tạo ra este cacbonat. Do đó, về phản ứng tạo ra este cacbonat, tốt hơn là tiến hành bước loại nước rượu trước khi sử dụng, mà có thể chứa rượu cần bổ sung (bước loại nước rượu thứ nhất) và cả bước loại nước rượu được chứa trong, chẳng hạn, thùng hoặc tương tự cần tái sử dụng sau khi được sử dụng cho phản ứng tạo ra este cacbonat (bước loại nước rượu thứ hai).

Các bước loại nước này sử dụng chất làm khô như, chẳng hạn, rây phân tử, canxi oxit, canxi sulfat khan hoạt hóa, magie oxit, magie sulfat, kali cacbonat khan, silica gel hoặc tương tự, và kỹ thuật như, chẳng hạn, chưng cất phân đoạn trong cột chưng cất. Đối với bước loại nước rượu thứ hai, tốt hơn là thùng loại nước hoặc đường ống loại nước được đổ đầy chất loại nước được tạo ra độc lập từ hệ thống phản ứng như, chẳng hạn, thùng chứa rượu, và rượu được tuần hoàn trong thùng loại nước hoặc đường ống loại nước cần được loại nước. Sự tái sử dụng rượu có hàm lượng ẩm ở đây bị giảm theo phương pháp này cho phép este cacbonat sinh ra ở hiệu suất cao trong khi kích hoạt thiết bị phản ứng liên tục trong thời gian dài.

(Bước kiểm soát rượu)

Để ngăn chặn hàm lượng ẩm trong rượu cần sử dụng cho phản ứng tạo ra este cacbonat một cách chắc chắn, tốt hơn là cất giữ rượu trong khi đo hàm lượng ẩm trong đó nếu cần. Trong trường hợp rượu được chứa, tốt hơn là tiến hành cất giữ rượu trong khi hàm lượng ẩm trong đó được kiểm soát để không vượt quá giá trị tham chiếu đã xác định trước, chẳng hạn, 0,10% khối lượng. Việc kiểm soát để giữ hàm lượng ẩm trong rượu ở 0,10% khối lượng hoặc nhỏ hơn như vậy cho phép rượu cần sử dụng cho phản ứng tạo ra este cacbonat có hàm lượng ẩm trong đó bị hạn chế ở mức đã xác định trước hoặc thấp hơn.

Ở bước kiểm soát, tốt hơn là hàm lượng ẩm trong rượu cần sử dụng cho phản ứng tạo ra este cacbonat được giữ ở 0,09% khối lượng hoặc nhỏ hơn. Ở bước kiểm soát, hàm lượng ẩm trong rượu cần sử dụng cho phản ứng tạo ra este cacbonat được giữ tốt hơn nữa là ở 0,08% khối lượng hoặc nhỏ hơn, còn tốt hơn nữa là ở 0,07% khối lượng hoặc nhỏ hơn, chẳng hạn, ở 0,064% khối lượng hoặc nhỏ hơn, và đặc biệt tốt hơn nữa là ở 0,05% khối lượng hoặc nhỏ hơn.

(Chất xúc tác có thể sử dụng để sản xuất este cacbonat)

Đối với phản ứng tạo ra este cacbonat, tốt hơn là chất xúc tác chứa CeO_2 làm thành phần hoạt hóa được sử dụng. Chất xúc tác chứa ZrO_2 , ReO_2 , NiO , Al_2O_3 , Y_2O_3 hoặc tương tự làm thành phần khác CeO_2 có thể sử dụng được.

Chất xúc tác ưu tiên có thể sử dụng cho phản ứng tạo ra este cacbonat là chất xúc tác rắn chứa, chẳng hạn, chỉ CeO_2 , hỗn hợp gồm CeO_2 và ZrO_2 , dung dịch rắn gồm CeO_2 và ZrO_2 , hoặc oxit hỗn hợp gồm CeO_2 và ZrO_2 , hoặc tương tự. Đặc biệt tốt hơn là sử dụng chất xúc tác rắn chỉ chứa CeO_2 làm thành phần hoạt hóa. Tỷ lệ trộn của CeO_2 và ZrO_2 trong dung dịch rắn hoặc oxit hỗn hợp gồm CeO_2 và ZrO_2 về cơ bản là 50:50, nhưng có thể thay đổi một cách thích hợp.

Chất xúc tác có thể sử dụng cho phản ứng tạo ra este cacbonat có thể hoặc ở dạng bột hoặc ở dạng vật đúc. Xét về hoạt tính, tốt hơn là chất xúc tác là bột. Ngược lại, xét về bước thấm qua lọc và bước tách, tốt hơn là chất xúc tác là vật đúc. Trong trường hợp là vật đúc, chất xúc tác có thể hoặc là hình cầu, dạng viên, hình trụ, dạng vòng, dạng bánh xe, hạt hoặc tương tự.

Chất xúc tác chứa CeO_2 hoặc tương tự làm thành phần hoạt hóa được mang bởi chất mang có thể được sử dụng. Chẳng hạn, chất xúc tác chứa thành phần hoạt hóa được mang bởi một hoặc hai trong số SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , cacbon hoạt hóa, zeolit và tương tự làm chất mang có thể được sử dụng.

Chất xúc tác có đường kính hạt trung bình tốt hơn là 0,01 đến 200 μm , tốt hơn nữa là 1 đến 100 μm , và đặc biệt tốt hơn nữa là 5 đến 50 μm . Chất xúc tác có diện tích bề mặt riêng tốt hơn là 50 đến 200 m^2/g , tốt hơn nữa là 70 đến 200 m^2/g , và đặc biệt tốt hơn nữa là 100 đến 200 m^2/g .

Các khoảng trị số nêu trên của đường kính hạt trung bình và diện tích bề mặt riêng là đối với hạt thực chất chỉ chứa thành phần hoạt hóa như CeO_2 hoặc tương tự, chẳng hạn, các hạt chứa thành phần hoạt hóa ở hàm lượng bằng hoặc lớn hơn 99% trọng lượng. Trong trường hợp chất xúc tác bao gồm chất mang hoặc vật đúc, các khoảng trị số nêu trên của đường kính hạt trung bình và diện tích bề mặt riêng không phải là đối với hạt bao gồm chất mang hoặc vật đúc. Trong trường hợp chất xúc tác chứa chất mang hoặc vật đúc, tốt hơn là hạt của thành phần hoạt hóa cần sử dụng để sản xuất chất xúc tác có đường kính hạt trung bình và diện tích bề mặt riêng trong các khoảng trị số nêu trên.

Trong trường hợp chất xúc tác chứa thành phần khác thành phần hoạt hóa, chẳng hạn, thành phần như chất mang hoặc vật đúc, chất xúc tác chứa thành phần hoạt hóa ở hàm lượng tốt hơn là ít nhất 50% trọng lượng, tốt hơn nữa là ít nhất 70% trọng lượng, và đặc biệt tốt hơn nữa là ít nhất 90% trọng lượng.

(Carbon đioxit)

Carbon đioxit cần sử dụng cho phản ứng tạo ra este cacbonat không chỉ giới hạn ở carbon đioxit được tạo ra như khí công nghiệp, nhưng bao gồm carbon đioxit được tách và được thu hồi từ khí thải của các nhà máy sản xuất các sản phẩm khác nhau, các nhà máy sản xuất thép, các nhà máy công suất điện hoặc tương tự.

(Hợp chất nitril thơm)

Các ví dụ về hợp chất nitril thơm cần sử dụng cho phản ứng tạo ra este cacbonat bao gồm 2-xyanopyridin (2-CP), cyanopyrazin, benzonitril và tương tự. Trong số các chất này, 2-xyanopyridin đặc biệt được ưu tiên.

(Sử dụng dung môi trong phản ứng tạo ra este cacbonat)

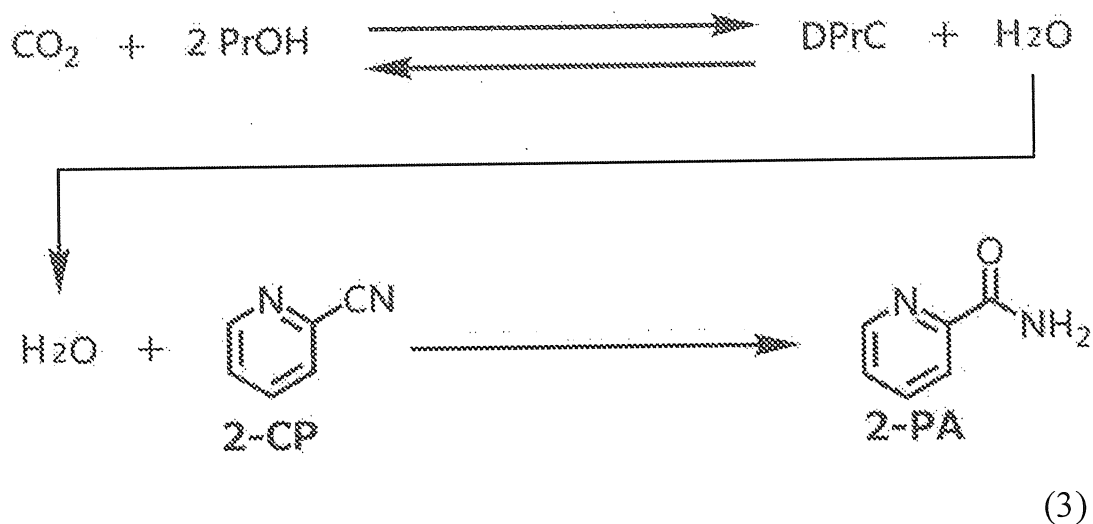
Trong phản ứng tạo ra este cacbonat, chất xúc tác là dạng bột. Do đó, chất xúc tác và hệ thống phản ứng có thể dễ dàng được tách khỏi nhau nhờ bước như thấm qua lọc hoặc tương tự. Điều này khiến cho không thể tiến hành tách rắn-lỏng nhờ chưng cất. Vì lý do này, không cần phải sử dụng dung môi. Do cả phản ứng tạo ra este cacbonat lẫn phương pháp sản xuất este cacbonat bao gồm phản ứng tạo ra este cacbonat không sử dụng dung môi như được mô tả ở trên, số lượng loại thành phần cần có trong hệ thống phản ứng có thể được làm giảm đến mức tối thiểu. Lưu ý là dung môi có thể được sử dụng cho phản ứng tạo ra este cacbonat. Ví dụ về dung môi có thể sử dụng cho phản ứng tạo ra este cacbonat là một trong hai loại là dialkylbenzen, alkylnaphtalen, diphenylbenzen và tương tự.

(Bước hydrat hóa)

Khi rượu và cacbon đioxit phản ứng với nhau trong phản ứng tạo ra este cacbonat như được thể hiện trong công thức (2), nước được sinh ra ngoài este cacbonat. Do đó, tốt hơn là loại nước từ hệ thống phản ứng để sinh ra este cacbonat nhờ phản ứng cân bằng một cách hiệu quả thể hiện trong công thức (2). Vì mục đích này, tốt hơn là kết hợp hợp chất nitril, tốt hơn là, hợp chất nitril thơm, vào hệ thống phản ứng để sinh ra hợp chất amit nhờ phản ứng hydrat hóa của hợp chất nitril với nước và để loại bỏ nước sinh ra từ hệ thống phản ứng.

Như được mô tả ở trên, bước hydrat hóa để hydrat hóa hợp chất nitril thơm với nước, là sản phẩm phụ, để sinh ra hợp chất amit thơm có thể được sử dụng. Trong trường hợp này, nước được loại bỏ một cách hiệu quả khỏi hệ thống phản ứng, và do đó sự sinh ra este cacbonat có thể được xúc tiến. Phản ứng nay được biểu diễn, chẳng hạn, bởi công thức (3) dưới đây.

[Công thức hóa học 2]



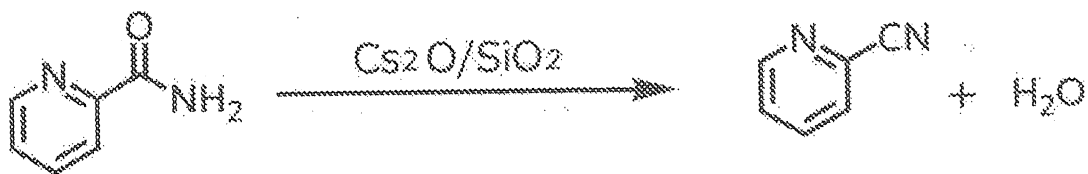
(Bước tái sinh hợp chất nitril thơm)

Như được thể hiện trong công thức (3) ở trên, hợp chất amit thơm được sinh ra dưới dạng sản phẩm phụ do bước hydrat hóa. Tốt hơn là, hợp chất amit thơm sinh ra dưới dạng sản phẩm phụ như vậy được tách khỏi hệ thống sau phản ứng tạo ra este cacbonat, và sau đó được loại nước, để tái sinh hợp chất nitril

thơm. Hợp chất nitril thơm được tái sinh có thể tái sử dụng được cho bước hydrat hóa mô tả ở trên.

Ví dụ về phương pháp sinh ra (tái sinh) hợp chất nitril thơm như được mô tả ở trên sử dụng phản ứng, được biểu diễn bởi công thức (4) dưới đây, mà được gây ra với sự có mặt của chất xúc tác chứa oxit kim loại thường như Cs_2O hoặc tương tự và dung môi đã được xác định trước. Trong phản ứng này, 2-picolinamit, là hợp chất amit thơm, được chuyển hóa thành 2-xyanopyridin, là hợp chất nitril thơm, nhờ phản ứng loại nước.

[Công thức hóa học 3]



(4)

Chất xúc tác có thể sử dụng trong phản ứng loại nước theo sáng chế chứa oxit của kim loại kiềm (K, Li, Na, Rb, Cs), mà trở thành bazơ. Đối với phản ứng được mô tả ở trên, đặc biệt tốt hơn là sử dụng chất xúc tác chứa oxit của ít nhất một trong số Na, K, Rb và Cs (xesi). Về chất mang đối với chất xúc tác, chất mà thường được sử dụng làm chất mang có thể sử dụng được. Kết quả kiểm tra các chất mang khác nhau, nhận thấy là chất xúc tác được mang bởi một hoặc hai trong số SiO_2 và ZrO_2 có thể sử dụng ưu tiên.

Khi phản ứng tạo ra este cacbonat được mô tả ở trên được tiếp tục, hoạt tính của chất xúc tác bị giảm. Do đó, chất xúc tác được sử dụng có thể được tái sinh sau khi được tách và được thu hồi. Phương pháp tái sinh chất xúc tác bao gồm, chẳng hạn, bước tách chất xúc tác, mà được sử dụng trong một khoảng thời gian nhất định, dưới dạng chất xúc tác thô khỏi hệ thống phản ứng và rửa chất xúc tác bằng dung dịch rửa như rượu rửa hoặc tương tự, và bước nung. Rượu rửa ưu tiên là cùng loại rượu cần sử dụng cho phản ứng tạo ra este cacbonat.

(Áp suất trong phản ứng tạo ra este cacbonat)

Áp suất phản ứng ưu tiên để sinh ra este cacbonat là 0,6 MPa (áp suất tuyệt đối) hoặc cao hơn. Trong trường hợp áp suất phản ứng là 0,6 MPa (áp suất tuyệt đối) hoặc cao hơn, este cacbonat làm hợp chất mong muốn có thể thu được ở hiệu suất cao và sự sinh ra sản phẩm phụ có thể bị ngăn chặn. Ngược lại, trong trường hợp áp suất phản ứng được đặt thấp, cần có thiết bị khử áp, điều này dễ gây phức tạp và làm tăng chi phí. Ngoài ra, trong trường hợp như vậy, đòi hỏi năng lượng cho lực dẫn động để làm giảm áp suất, điều này làm giảm hiệu quả năng lượng.

Giới hạn trên của áp suất phản ứng có thể được đặt, chẳng hạn, khoảng 20 MPa (áp suất tuyệt đối). Áp suất phản ứng tốt hơn là 10 MPa hoặc thấp hơn, và tốt hơn nữa là 8 MPa hoặc thấp hơn. Trong trường hợp áp suất phản ứng quá cao, phản ứng hydrat hóa với hợp chất nitril thơm khó xảy ra, điều này có thể làm giảm sản lượng của este cacbonat. Ngoài ra, trong trường hợp như thế này, cần phải có năng lượng cho lực dẫn động để làm tăng áp suất, điều này làm giảm hiệu quả năng lượng.

Ví những lý do trên, áp suất trong phản ứng tạo ra este cacbonat tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,6 đến 8 MPa (áp suất tuyệt đối), tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1,0 đến 6,0 MPa, và còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 2,0 đến 4,0 MPa.

(Nhiệt độ phản ứng để sinh ra este cacbonat)

Nhiệt độ phản ứng (nhiệt độ của dung dịch phản ứng) trong phản ứng tạo ra este cacbonat có thể được điều chỉnh nằm trong khoảng từ 50 đến 300°C. Nhiệt độ phản ứng tốt hơn là 110°C hoặc cao hơn và 160°C hoặc thấp hơn. Trong trường hợp nhiệt độ phản ứng quá thấp, tốc độ phản ứng thấp, và do đó, phản ứng tổng hợp este cacbonat và phản ứng hydrat hóa với hợp chất nitril thơm đều khó xảy ra, điều này có xu hướng làm giảm năng suất của este cacbonat. Trong trường hợp nhiệt độ phản ứng quá cao, tốc độ phản ứng của mỗi phản ứng mô tả ở trên cao, nhưng este cacbonat dễ dàng bị phân hủy và

biến tính, và ngoài ra, chẳng hạn, dễ dàng gây ra phản ứng phụ của 2-picolinamit và rượu, điều này có xu hướng làm giảm sản lượng của este cacbonat. Nhiệt độ phản ứng tốt hơn nữa là 100 đến 150°C.

Vì những lý do nêu trên, nhiệt độ trong phản ứng tạo ra este cacbonat tốt hơn là nằm trong khoảng từ 110°C hoặc cao hơn và 160°C hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 120°C hoặc cao hơn và 155°C hoặc thấp hơn, còn tốt hơn nữa là 125°C hoặc cao hơn và 150°C hoặc thấp hơn, và đặc biệt tốt hơn nữa là 130°C hoặc cao hơn và 145°C hoặc thấp hơn.

Nhiệt độ phản ứng lý tưởng được coi là thay đổi theo loại hoặc lượng chất xúc tác rắn hoặc lượng hoặc tỷ lệ của nguyên liệu (rượu và hợp chất nitril thơm). Do đó, mong muốn thiết lập các điều kiện tối ưu trong mỗi trường hợp. Do nhiệt độ phản ứng ưu tiên là 110°C đến 160°C, mong muốn gia nhiệt sơ bộ nguyên liệu (rượu và hợp chất nitril thơm) bằng hơi nước hoặc tương tự trước khi nguyên liệu được sử dụng cho phản ứng tạo ra este cacbonat.

(Tỷ lệ của các thành phần trong phản ứng tạo ra este cacbonat)

Trong phản ứng tạo ra este cacbonat, tỷ lệ mol của hợp chất nitril thơm và rượu tốt hơn là hợp chất nitril thơm : rượu = 1:1 đến 1:10. Tỷ lệ (tỷ lệ mol) của hợp chất nitril thơm và rượu tốt hơn nữa là 1:1 đến 1:8, và đặc biệt tốt hơn nữa là 1:2 đến 1:6.

Tỷ lệ mol của chất xúc tác, hợp chất nitril thơm và rượu tốt hơn là chất xúc tác : hợp chất nitril thơm : rượu = 1:100:200 đến 0,5:100:600. Tỷ lệ (tỷ lệ mol) của chất xúc tác, hợp chất nitril thơm và rượu tốt hơn nữa là chất xúc tác : hợp chất nitril thơm : rượu = 0,9:100:300 đến 0,6:100:500, và đặc biệt tốt hơn nữa là chất xúc tác : hợp chất nitril thơm : rượu = 0,8:100:400 đến 0,7:100:500.

Tỷ lệ mol của chất xúc tác và hợp chất nitril thơm tốt hơn là chất xúc tác : hợp chất nitril thơm = 10 đến 0,05:100, và tốt hơn nữa là 1 đến 0,5:100. Tỷ lệ mol của chất xúc tác và rượu tốt hơn là chất xúc tác : rượu = 1:10 đến 1:1200, và tốt hơn nữa là 1:200 đến 1:1200. Trong trường hợp tỷ lệ của các thành phần

trong phản ứng tạo ra este cacbonat được điều chỉnh trong phạm vi nêu trên, sản lượng của este cacbonat có thể tăng và sự sinh ra sản phẩm phụ có thể bị ngăn chặn.

<2. Thiết bị sản xuất este cacbonat>

Hiện nay, thiết bị sản xuất có thể sử dụng trong sáng chế sẽ được mô tả một cách chi tiết nhờ ví dụ cụ thể. FIG.1 thể hiện ví dụ về các thiết bị ưu tiên để sản xuất este cacbonat. FIG.2 thể hiện dưới dạng biểu đồ trạng thái của từng chất ở từng bước được thực hiện do sử dụng các thiết bị được thể hiện ở FIG.1.

(Phản ứng tạo ra este cacbonat)

Rượu (1-propanol (PrOH); pha lỏng), 2-xyanopyridin (2-CP; pha lỏng), cacbon đioxit (CO_2 ; pha khí) được cung cấp nhờ bơm phụ trợ 15, và tương tự được cung cấp từ bể đệm 1 vào ống phản ứng 2 được đổ đầy chất xúc tác rắn (pha rắn) chứa CeO_2 làm thành phần chính. Trong ống phản ứng 2 được cung cấp các thành phần này, phản ứng tạo ra este cacbonat được gây ra. 2-xyanopyridin mới được sử dụng lúc bắt đầu phản ứng. Nói cách khác, 2-xyanopyridin 27 (pha khí) được tách và được tinh sạch trong cột tách chất loại nước 6, và 2-xyanopyridin 31 (pha lỏng) được tái sinh từ 2-picolinamit được tinh sạch trong cột tách nước 8, có thể được sử dụng.

Trong thiết bị tổng hợp trực tiếp este cacbonat được thể hiện ở FIG.1, một trong hai loại là bình phản ứng phân đoạn, bình phản ứng bán phân đoạn, và bình phản ứng liên tục như bình phản ứng kiểu thùng liên tục hoặc bình phản ứng kiểu ống có thể được sử dụng.

Nhiệt độ phản ứng (nhiệt độ của dung dịch phản ứng) trong ống phản ứng 2 tốt hơn là 50 đến 300°C , và tốt hơn nữa là 100 đến 160°C . Áp suất phản ứng trong ống phản ứng 2, chẳng hạn, là 0,1 đến 20 MPa (áp suất tuyệt đối), và tốt hơn là 0,6 đến 8 MPa.

Trong ống phản ứng este cacbonat 2, chất xúc tác CeO_2 , sau khi được sử dụng để sinh ra este cacbonat trong ít nhất một khoảng thời gian nhất định, có

hoạt tính của nó làm chất xúc tác bị giảm. Khi điều này xảy ra, ống phản ứng 2 được cung cấp PrOH rửa 36 để loại bỏ chất độc xúc tác để tái sinh chất xúc tác. Sau đó, PrOH thô 37 chứa chất độc xúc tác do rửa ống phản ứng 2 được tinh sạch trong cột chưng cất PrOH rửa 9, và PrOH 38 thu được do quá trình tinh sạch được đưa trở lại thùng PrOH 10.

Thùng PrOH 10 được bổ sung từ bên ngoài PrOH 34 làm nguyên liệu phản ứng. Thùng PrOH 10 thông với thùng loại nước được đổ đầy chất loại nước (không được thể hiện), và PrOH chuyển sang thùng loại nước từ thùng PrOH 10 có độ ẩm trong đó được loại bỏ. PrOH 36 được tinh sạch theo phương pháp này được đưa trở lại thùng PrOH 10 và được cung cấp vào ống phản ứng 2.

Tốt hơn là hàm lượng ẩm trong PrOH được chứa trong thùng PrOH 10 được đo, chẳng hạn, định kỳ, và được kiểm soát không vượt quá giới hạn trên, mà là giá trị tham chiếu về hàm lượng ẩm, chẳng hạn, 0,10% trọng lượng.

Dung dịch phản ứng 17 thu được do phản ứng được chuyển sang bể đệm 1 từ ống phản ứng 2. Từ bể đệm 1, dung dịch phản ứng 18, mà chứa dipropyl cacbonat (DPrC) làm hợp chất mong muốn sinh ra trong ống phản ứng 2, được chuyển sang cột chưng cất phân đoạn có điểm sôi thấp 3. Từ đỉnh cột chưng cất phân đoạn có điểm sôi thấp 3, CO₂ 19, PrOH và DPrC được thu hồi. CO₂ 19 được chuyển sang bơm phụ trợ 15 từ thùng CO₂ 11 cùng với CO₂ 40, mà mới được bổ sung, và sau đó được sử dụng cho phản ứng tạo ra este cacbonat.

Hỗn hợp 21 được thu hồi từ cột chưng cất phân đoạn có điểm sôi thấp 3, tức là, hỗn hợp 12 của 2-xyanopyridin và 2-picolinamit, được chuyển sang cột tách chất loại nước 6. 2-picolinamit 28 được thu hồi từ đáy cột tách chất loại nước 6, và 2-xyanopyridin 27 được thu hồi từ đỉnh cột tách chất loại nước 6. 2-xyanopyridin được thu hồi 27 được tái tuần hoàn vào ống phản ứng 2 nhờ thùng 2-CP 13 và bể đệm 1.

PrOH và DPrC 20 được thu hồi từ đỉnh cột tách thành phần có điểm sôi thấp 3 được chuyển sang cột thu hồi rượu (PrOH) 4, và DPrC thô (dipropyl cacbonat thô) 23 được thu hồi từ đáy cột thu hồi rượu 4. DPrC thô 23 được

chuyển sang cột tinh sạch DPrC (dipropyl cacbonat) 5. Trong lúc đó, PrOH 22 được thu hồi từ đỉnh cột thu hồi rượu 4. PrOH được thu hồi được tái tuần hoàn vào ống phản ứng 2 nhờ thùng PrOH 10.

Trong cột tinh sạch DPrC 5, DPrC thô 23 được tinh sạch. DPrC 24 thu được theo cách đó được thu hồi làm hợp chất cuối cùng mong muốn. Trong lúc đó, các tạp chất và tương tự được loại bỏ dưới dạng chất thải 25.

2-picolinamit (2-PA; 28) được thu hồi từ cột tách chất loại nước 6 được chuyển sang bể phản ứng tái sinh nitril 7 để được tái sinh thành 2-xyanopyridin. Trong bể phản ứng tái sinh nitril 7, phản ứng loại nước của 2-picolinamit được gây ra với sự có mặt của chất xúc tác chứa Cs_2O và diphenylete (DPE) làm dung môi, và kết quả là, 2-xyanopyridin (2-CP) được tái sinh.

2-xyanopyridin 29 có thể được thu hồi từ cột tách nước 7 trong phản ứng, hoặc có thể được chưng cất và được thu hồi như vậy sau khi phản ứng. 2-xyanopyridin được thu hồi 29 được chuyển sang cột tách nước 8 cùng với một phần DPE làm dung môi. 2-xyanopyridin 31 được tinh sạch trong, và được thu hồi từ, cột tách nước 8 được chuyển sang ống phản ứng 2 nhờ thùng 2-CP 13 và tương tự và được tái sử dụng để sản xuất este cacbonat. Trong lúc đó, DPE 30, mà là dung môi được thu hồi từ cột tách nước 8, được tái tuần hoàn vào bể phản ứng tái sinh nitril 7.

Theo phương án của sáng chế được mô tả ở trên, PrOH 38, mà là rượu được sử dụng để sản xuất dipropyl cacbonat (DPrC) dưới dạng este cacbonat, và PrOH 34, mà mới được cung cấp vào hệ thống phản ứng, đều được loại nước trong thùng PrOH 10. Do đó, dipropyl cacbonat (DPrC) có thể thu được một cách chọn lọc ở hiệu suất cao.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Dưới đây, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết qua các ví dụ về phương pháp sản xuất este cacbonat. Sáng chế không bị giới hạn ở ví dụ bất kỳ nào trong các ví dụ dưới đây.

<Phương pháp đo độ ẩm>

Hàm lượng ẩm mỗi hợp chất nitril thơm và rượu béo được đo bằng phương pháp chuẩn độ Karl Fischer theo Các quy tắc chung đối với các phương pháp đo điện thế, chuẩn độ điện tích, đo điện lượng, và chuẩn độ Karl Fischer JIS K 0113:2005.

Thiết bị đo: Máy đo độ ẩm Karl Fischer Hybrid MKH-700 được sản xuất bởi Kyoto Electronics Manufacturing Co., Ltd. (dung dịch catot: Aquamicon CXU (được sản xuất bởi Mitsubishi Chemical Corporation); dung dịch anot: Aquamicon AKX (được sản xuất bởi Mitsubishi Chemical Corporation))

<Phân tích thành phần>

Lượng dipropyl cacbonat (DPrC) và các lượng propyl pyridin-2-carboximidat (2-PIPr), propyl picolinat (2-PPr) và propyl carbamat (2-PrCM) làm các sản phẩm phụ được định lượng bằng phép sắc ký khí (gas chromatography-GC).

Phương pháp đo: phương pháp GC-FID

Thiết bị đo: Shimadzu GC-2014 được sản xuất bởi Shimadzu Corporation

(Ví dụ 1)

Đầu tiên, xeri oxit (nồng độ tạp chất: 0,02% hoặc thấp hơn) được nung ở 600°C trong 3 giờ trong môi trường không khí để thu được chất xúc tác rắn dạng bột. Về 1-propanol (1-PrOH), 1-propanol được sản xuất bởi Wako Pure Chemical Industries, Ltd. được sử dụng.

Tiếp theo, 0,242 g (1,41 mmol) chất xúc tác rắn nêu trên, 14,62 g (140,43 mmol) 2-xyanopyridin có hàm lượng nước là 0,060% khối lượng được sản xuất bởi Koei Chemical Co., Ltd. làm chất loại nước, và 50,50 g (840,27 mmol) 1-propanol có hàm lượng nước là 0,064% khối lượng được cho vào nồi hấp (với hai cánh khuấy nghiêng; vật liệu: SUS 316; điện dung: 200 mL). Sau khi CO₂ được thay thế, hệ thống này được đổ đầy CO₂, và phản

ứng được gây ra ở áp suất phản ứng là 8 MPa, nhiệt độ phản ứng là 132°C trong 3 giờ (3 giờ) (phản ứng sinh ra este cacbonat béo).

Sau đó, nồi hấp được làm nguội đi. Sau khi tiến hành giảm áp suất, dung dịch phản ứng được thu hồi. 10,59 g (86,76 mmol) 2-picolinamit bị lắng dưới dạng sản phẩm phụ trong dung dịch phản ứng.

Sau đó, dung dịch phản ứng được gia nhiệt trong bể nước ở 55°C để hòa tan 2-picolinamit trong dung dịch. Sau đó, DPrC và các sản phẩm phụ (2-PIPr, 2-PPr và 2-PrCM) trong dung dịch phản ứng được định lượng bằng phép phân tích thành phần mô tả ở trên.

Kết quả là, 12,60 g (86,20 mmol) DPrC và 0,064 g (0,47 mmol) các sản phẩm phụ (2-PIPr, 2-PPr và 2-PrCM) được xác nhận là đã sinh ra.

(Ví dụ 2)

Phản ứng được gây ra và tiến hành phân tích về cơ bản theo cách giống như trong ví dụ 1 ngoại trừ 1-propanol (1-PrOH) được sản xuất bởi Wako Pure Chemical Industries, Ltd. được sử dụng sau khi vẫn được giữ ở nhiệt độ là 25°C và độ ẩm là 40% trong 7 ngày để có hàm lượng nước là 0,0480% khối lượng.

Kết quả là, 12,64 g (86,44 mmol) DPrC và 0,063 g (0,46 mmol) các sản phẩm phụ (2-PIPr, 2-PPr và 2-PrCM) được xác nhận là đã sinh ra.

(Ví dụ 3)

Phản ứng được gây ra và tiến hành phân tích về cơ bản theo cách giống như trong ví dụ 1 ngoại trừ 0,339 g (1,97 mmol) chất xúc tác được mô tả ở trên, 20,47 g (196,62 mmol) 2-xyanopyridin được sản xuất bởi Koei Chemical Co., Ltd. làm chất loại nước, và 70,70 g (1176,37 mmol) 1-propanol được sản xuất bởi Wako Pure Chemical Industries, Ltd. (1-PrOH; có hàm lượng nước là 0,0184% khối lượng) được sử dụng và áp suất phản ứng là 4 MPa.

Kết quả là, 17,43 g (119,20 mmol) DPrC và 0,084 g (0,61 mmol) các sản phẩm phụ (2-PIPr, 2-PPr và 2-PrCM) được xác nhận là đã sinh ra.

(Ví dụ 4)

Phản ứng được gây ra và tiến hành phân tích về cơ bản theo cách giống như trong ví dụ 3 ngoại trừ 1-propanol (1-PrOH) được sản xuất bởi Wako Pure Chemical Industries, Ltd. được sử dụng sau khi được cung cấp các rây phân tử 4A 1/8 được sản xuất bởi Nacalai Tesque Inc. làm chất hấp thụ nước để có hàm lượng nước là 0,0021% khối lượng và áp suất phản ứng là 2 MPa.

Kết quả là, 17,41 g (119,10 mmol) DPrC và 0,091 g (0,65 mmol) các sản phẩm phụ (2-PIPr, 2-PPr và 2-PrCM) được xác nhận là đã sinh ra.

(Ví dụ 5)

Phản ứng được gây ra và tiến hành phân tích về cơ bản theo cách giống như trong ví dụ 4 ngoại trừ áp suất phản ứng là 1 MPa.

Kết quả là, 16,49 g (112,80 mmol) DPrC và 0,108 g (0,77 mmol) các sản phẩm phụ (2-PIPr, 2-PPr và 2-PrCM) được xác nhận là đã sinh ra.

(Ví dụ so sánh 1)

Phản ứng được gây ra và tiến hành phân tích về cơ bản theo cách giống như trong ví dụ 1 ngoại trừ 1-propanol (1-PrOH) được sản xuất bởi Wako Pure Chemical Industries, Ltd. được sử dụng sau khi vẫn được giữ ở nhiệt độ là 25°C và độ ẩm là 40% trong 30 ngày để có hàm lượng nước là 0,1441% khối lượng.

Kết quả là, 6,12 g (41,85 mmol) DPrC và 0,049 g (0,33 mmol) các sản phẩm phụ (2-PIPr, 2-PPr và 2-PrCM) được xác nhận là đã sinh ra.

(Các ví dụ so sánh 2 đến 4)

Các phản ứng lần lượt được gây ra về cơ bản theo cách giống như trong các ví dụ 3 đến 5 ngoại trừ 1-PrOH có hàm lượng nước là 0,1441% khối lượng được sử dụng. Các kết quả của các ví dụ so sánh 2 đến 4 được phân tích.

Các kết quả được thể hiện ở các bảng 2 và 3 dưới đây.

Chi tiết của các kết quả trong các ví dụ và các ví dụ so sánh nêu trên được thể hiện ở các bảng 1 và 2, và các điểm của các kết quả được thể hiện ở bảng 3.

[Bảng 1]

Ví dụ 1							
Các điều kiện	Áp suất phản ứng: 8MPa; nhiệt độ phản ứng: 132°C; thời gian phản ứng: 3 giờ						
Nguyên liệu	Thành phần		Lượng phân tử	Trọng lượng (g)	Mol (mmol)	Hàm lượng nước (% khối lượng)	
	Chất xúc tác CeO ₂		172,11	0,242	1,41	-	
	2-CP		104,11	14,62	140,43	0,0599	
	1-PrOH		60,10	50,50	840,27	0,0640	
	Tổng		-	65,36		0,0631	
Kết quả phản ứng	Thành phần		Lượng phân tử	Trọng lượng (g)	Mol (mmol)	Sản lượng DPrC và tỷ lệ của lượng sản phẩm phụ	
	Thành phần chính	DPrC	146,19	12,60	86,2	Sản lượng DPrC tính theo 2-CP (%mol)	61,4
	Sản phẩm phụ	PrCM	103,12	0,024	0,23	Tỷ lệ của lượng sản phẩm phụ đối với tổng DPrC của các sản phẩm phụ/DPrC (mmol/mmol)	0,0055
		2-PIPr	164,21	0,010	0,06		
		2-PPr	165,19	0,030	0,18		
		Tổng	-	0,064	0,48		

Ví dụ 2							
Các điều kiện	Áp suất phản ứng: 8MPa; nhiệt độ phản ứng: 132°C; thời gian phản ứng: 3 giờ						
Nguyên liệu	Thành phần		Lượng phân tử	Trọng lượng (g)	Mol (mmol)	Hàm lượng nước (% khối lượng)	
	Chất xúc tác CeO ₂		172,11	0,242	1,41	-	
	2-CP		104,11	14,62	140,43	0,0599	
	1-PrOH		60,10	50,50	840,27	0,0480	
	Tổng		-	65,36		0,0507	
Kết quả phản ứng	Thành phần		Lượng phân tử	Trọng lượng (g)	Mol (mmol)	Sản lượng DPrC và tỷ lệ của lượng sản phẩm phụ	
	Thành phần chính	DPrC	146,19	12,64	86,5	Sản lượng DPrC tính theo 2-CP (%mol)	61,6
	Sản phẩm phụ	PrCM	103,12	0,020	0,19	Tỷ lệ của lượng sản phẩm phụ đối với tổng DPrC của các sản phẩm phụ/DPrC (mmol/mmol)	0,0053
		2-PIPr	164,21	0,011	0,07		
		2-PPr	165,19	0,032	0,19		
		Tổng	-	0,063	0,45		

Ví dụ 3							
Các điều kiện	Áp suất phản ứng: 8MPa; nhiệt độ phản ứng: 132°C; thời gian phản ứng: 3 giờ						
Nguyên liệu	Thành phần		Lượng phân tử	Trọng lượng (g)	Mol (mmol)	Hàm lượng nước (% khối lượng)	
	Chất xúc tác CeO ₂		172,11	0,339	1,97	-	
	2-CP		104,11	20,47	196,62	0,0690	
	1-PrOH		60,10	70,70	1176,37	0,0184	
	Tổng		-	91,51		0,0298	
Kết quả phản ứng	Thành phần		Lượng phân tử	Trọng lượng (g)	Mol (mmol)	Sản lượng DPrC và tỷ lệ của lượng sản phẩm phụ	
	Thành phần chính	DPrC	146,19	17,43	119,2	Sản lượng DPrC tính theo 2-CP (%mol)	60,6
	Sản phẩm phụ	PrCM	103,12	0,027	0,26	Tỷ lệ của lượng sản phẩm phụ đối với tổng DPrC của các sản phẩm phụ/DPrC (mmol/mmol)	0,0051
		2-PIPr	164,21	0,016	0,10		
		2-PPr	165,19	0,041	0,25		
		Tổng	-	0,084	0,61		

[Bảng 1 (tiếp theo)]

Ví dụ 4							
Các điều kiện	Áp suất phản ứng: 8MPa; nhiệt độ phản ứng: 132°C; thời gian phản ứng: 3 giờ						
Nguyên liệu	Thành phần		Lượng phân tử	Trọng lượng (g)	Mol (mmol)	Hàm lượng nước (% khối lượng)	
	Chất xúc tác CeO ₂		172,11	0,339	1,97	-	
	2-CP		104,11	20,47	196,62	0,0690	
	1-PrOH		60,10	70,70	1176,37	0,0021	
	Tổng		-	91,51		0,0171	
Kết quả phản ứng	Thành phần		Lượng phân tử	Trọng lượng (g)	Mol (mmol)	Sản lượng DPrC và tỷ lệ của lượng sản phẩm phụ	
	Thành phần chính	DPrC	146,19	17,41	119,1	Sản lượng DPrC tính theo 2-CP (%mol)	60,6
	Sản phẩm phụ	PrCM	103,12	0,028	0,27	Tỷ lệ của lượng sản phẩm phụ đối với tổng DPrC của các sản phẩm phụ/DPrC (mmol/mmol)	0,0055
		2-PIPr	164,21	0,022	0,13		
		2-PPr	165,19	0,042	0,25		
		Tổng	-	0,092	0,66		

Ví dụ 5							
Các điều kiện	Áp suất phản ứng: 8MPa; nhiệt độ phản ứng: 132°C; thời gian phản ứng: 3 giờ						
Nguyên liệu	Thành phần		Lượng phân tử	Trọng lượng (g)	Mol (mmol)	Hàm lượng nước (% khối lượng)	
	Chất xúc tác CeO ₂		172,11	0,339	1,97	-	
	2-CP		104,11	20,47	196,62	0,0690	
	1-PrOH		60,10	70,70	1176,37	0,0021	
	Tổng		-	91,51		0,0171	
Kết quả phản ứng	Thành phần		Lượng phân tử	Trọng lượng (g)	Mol (mmol)	Sản lượng DPrC và tỷ lệ của lượng sản phẩm phụ	
	Thành phần chính	DPrC	146,19	16,49	112,8	Sản lượng DPrC tính theo 2-CP (%mol)	57,4
	Sản phẩm phụ	PrCM	103,12	0,031	0,30	Tỷ lệ của lượng sản phẩm phụ đối với tổng DPrC của các sản phẩm phụ/DPrC (mmol/mmol)	0,0068
		2-PIPr	164,21	0,030	0,18		
		2-PPr	165,19	0,047	0,28		
		Tổng	-	0,108	0,77		

Các sản phẩm phụ được xác nhận là đã sinh ra là ba hợp chất dưới đây.

PrCM: Propyl cacbamat; trọng lượng phân tử: 103,12M g/mol

2-PIPr: Propyl pyridin-2-carboximidat; trọng lượng phân tử: 164,21M g/mol

2-PPr: Propyl picolinat; trọng lượng phân tử: 165,19M g/mol

[Bảng 2]

Ví dụ so sánh 1							
Các điều kiện	Áp suất phản ứng: 8MPa; nhiệt độ phản ứng: 132°C; thời gian phản ứng: 3 giờ						
Nguyên liệu	Thành phần		Lượng phân tử	Trọng lượng (g)	Mol (mmol)	Hàm lượng nước (% khối lượng)	
	Chất xúc tác CeO ₂		172,11	0,242	1,41	-	
	2-CP		104,11	14,62	140,43	0,0599	
	1-PrOH		60,10	50,50	840,27	0,1441	
	Tổng		-	65,36		0,1252	
Kết quả phản ứng	Thành phần		Lượng phân tử	Trọng lượng (g)	Mol (mmol)	Sản lượng DPrC và tỷ lệ của lượng sản phẩm phụ	
	Thành phần chính	DPrC	146,19	6,12	41,9	Sản lượng DPrC tính theo 2-CP (%mol)	29,8
	Sản phẩm phụ	PrCM	103,12	0,008	0,08	Tỷ lệ của lượng sản phẩm phụ đối với tổng DPrC của các sản phẩm phụ/DPrC (mmol/mmol)	0,0078
		2-PIPr	164,21	0,015	0,09		
		2-PPr	165,19	0,026	0,16		
		Tổng	-	0,049	0,33		

Ví dụ so sánh 2							
Các điều kiện	Áp suất phản ứng: 8MPa; nhiệt độ phản ứng: 132°C; thời gian phản ứng: 3 giờ						
Nguyên liệu	Thành phần		Lượng phân tử	Trọng lượng (g)	Mol (mmol)	Hàm lượng nước (% khối lượng)	
	Chất xúc tác CeO ₂		172,11	0,339	1,97	-	
	2-CP		104,11	20,47	196,62	0,0599	
	1-PrOH		60,10	70,70	1176,37	0,1441	
	Tổng		-	91,51		0,1252	
Kết quả phản ứng	Thành phần		Lượng phân tử	Trọng lượng (g)	Mol (mmol)	Sản lượng DPrC và tỷ lệ của lượng sản phẩm phụ	
	Thành phần chính	DPrC	146,19	8,47	57,9	Sản lượng DPrC tính theo 2-CP (%mol)	29,5
	Sản phẩm phụ	PrCM	103,12	0,009	0,09	Tỷ lệ của lượng sản phẩm phụ đối với tổng DPrC của các sản phẩm phụ/DPrC (mmol/mmol)	0,0077
		2-PIPr	164,21	0,024	0,15		
		2-PPr	165,19	0,036	0,22		
		Tổng	-	0,069	0,45		

Ví dụ so sánh 3							
Các điều kiện	Áp suất phản ứng: 8MPa; nhiệt độ phản ứng: 132°C; thời gian phản ứng: 3 giờ						
Nguyên liệu	Thành phần		Lượng phân tử	Trọng lượng (g)	Mol (mmol)	Hàm lượng nước (% khối lượng)	
	Chất xúc tác CeO ₂		172,11	0,339	1,97	-	
	2-CP		104,11	20,47	196,62	0,0599	
	1-PrOH		60,10	70,70	1176,37	0,1441	
	Tổng		-	91,51		0,1252	
Kết quả phản ứng	Thành phần		Lượng phân tử	Trọng lượng (g)	Mol (mmol)	Sản lượng DPrC và tỷ lệ của lượng sản phẩm phụ	
	Thành phần chính	DPrC	146,19	8,46	57,8	Sản lượng DPrC tính theo 2-CP (%mol)	29,4
	Sản phẩm phụ	PrCM	103,12	0,009	0,09	Tỷ lệ của lượng sản phẩm phụ đối với tổng DPrC của các sản phẩm phụ/DPrC (mmol/mmol)	0,0088
		2-PIPr	164,21	0,033	0,20		
		2-PPr	165,19	0,036	0,22		
		Tổng	-	0,079	0,51		

[Bảng 2 (tiếp theo)]

Ví dụ so sánh 4							
Các điều kiện	Áp suất phản ứng: 8MPa; nhiệt độ phản ứng: 132°C; thời gian phản ứng: 3 giờ						
Nguyên liệu	Thành phần		Lượng phân tử	Trọng lượng (g)	Mol (mmol)	Hàm lượng nước (% khối lượng)	
	Chất xúc tác CeO ₂		172,11	0,339	1,97	-	
	2-CP		104,11	20,47	196,62	0,0599	
	1-PrOH		60,10	70,70	1176,37	0,1441	
	Tổng		-	91,51		0,1252	
Kết quả phản ứng	Thành phần		Lượng phân tử	Trọng lượng (g)	Mol (mmol)	Sản lượng DPrC và tỷ lệ của lượng sản phẩm phụ	
	Thành phần chính	DPrC	146,19	8,01	54,8	Sản lượng DPrC tính theo 2-CP (%mol)	27,9
	Sản phẩm phụ	PrCM	103,12	0,010	0,10	Tỷ lệ của lượng sản phẩm phụ đối với tổng DPrC của các sản phẩm phụ/DPrC (mmol/mmol)	0,0113
		2-PIPr	164,21	0,045	0,27		
		2-PPr	165,19	0,041	0,25		
		Tổng	-	0,096	0,62		

Các sản phẩm phụ được xác nhận là đã sinh ra là ba hợp chất dưới đây.

PrCM: Propyl cacbamat; trọng lượng phân tử: 103,12M g/mol

2-PIPr: Propyl pyridin-2-carboximidat; trọng lượng phân tử: 164,21M g/mol

2-PPr: Propyl picolinat; trọng lượng phân tử: 165,19M g/mol

[Bảng 3]

	Áp suất phản ứng	Thời gian phản ứng	Hàm lượng nước của 1-PrOH (%khối lượng)	Hàm lượng nước của nguyên liệu (% khối lượng)	Sản lượng DPrC (tính theo 2-CP) (%mol)	Các sản phẩm phụ (*)/DPrC (tỷ lệ của các sản phẩm phụ so với DPrC) (mmol/mmol)
Ví dụ 1	8	3	0,064	0,063	61,4	0,0055
Ví dụ 2	8	3	0,048	0,051	61,6	0,0053
Ví dụ 3	4	3	0,018	0,030	60,6	0,0051
Ví dụ 4	2	3	0,0021	0,017	60,6	0,0055
Ví dụ 5	1	3	0,0021	0,017	57,4	0,0068
Ví dụ so sánh 1	8	3	0,1441	0,1252	29,8	0,0078
Ví dụ so sánh 2	4	3	0,1441	0,1252	29,5	0,0077
Ví dụ so sánh 3	2	3	0,1441	0,1252	29,4	0,0088
Ví dụ so sánh 4	1	3	0,1441	0,1252	27,9	0,0113

Các sản phẩm phụ được xác nhận là đã sinh ra là ba hợp chất dưới đây.

PrCM: Propyl cacbamat; trọng lượng phân tử: 103,12M g/mol

2-PIPr: Propyl pyridin-2-carboximidat; trọng lượng phân tử: 164,21M g/mol

2-PPr: Propyl picolinat; trọng lượng phân tử: 165,19M g/mol

Các đồ thị ở FIG.3 đến FIG.12 thể hiện các kết quả của các phản ứng được gây ra ở các điều kiện giống như các điều kiện ở ví dụ 1 ngoại trừ các điều kiện phản ứng được trình bày dưới đây các hình vẽ tương ứng được chấp nhận và hàm lượng nước của rượu (hàm lượng nước của PrOH) là 0,064% trọng lượng.

Đồ thị ở FIG.13 thể hiện các kết quả của các phản ứng được gây ra ở các điều kiện giống như các điều kiện ở ví dụ 1 ngoại trừ các điều kiện phản ứng và các hàm lượng nước trong rượu được trình bày dưới đây FIG.13 được chấp nhận.

Như được mô tả ở trên, trong các ví dụ trong đó hàm lượng ẩm trong rượu cần sử dụng trong phản ứng tạo ra este cacbonat bị ngăn chặn, sản lượng của este cacbonat được xác nhận được giữ ở mức cao hơn trong các ví dụ so sánh trong đó hàm lượng ẩm trong rượu cao hơn. Cũng xác nhận rằng việc ngăn chặn hàm lượng ẩm trong rượu dẫn đến kìm hãm sự sinh ra các sản phẩm phụ.

Trong trường hợp hàm lượng ẩm trong rượu cần sử dụng cho phản ứng tạo ra este cacbonat bị ngăn chặn, nhận thấy là đã tạo ra hiệu quả mà hoạt tính của chất xúc tác trong phản ứng tạo ra este cacbonat được lấy lại một cách thỏa đáng để có thể tái sử dụng.

Các phương án ưu tiên của sáng chế đã được mô tả ở trên một cách chi tiết với sự tham khảo của các hình vẽ đi kèm. Sáng chế không chỉ giới hạn ở phương án bất kỳ trong số các phương án này. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế hiển nhiên nghĩ được ra ví dụ bất kỳ trong các ví dụ được cải biến hoặc sửa đổi nằm trong phạm vi ý tưởng kỹ thuật được xác định bởi yêu cầu bảo hộ, và các ví dụ sửa đổi hoặc cải biến như vậy được hiểu là bao gồm hoàn toàn trong phạm vi kỹ thuật của sáng chế.

Danh mục các số chỉ dẫn

- 1 Bể đệm
- 2 Ống phản ứng
- 3 Cột tách thành phần có điểm sôi thấp

- 4 Cột thu hồi PrOH
- 5 Cột tinh sạch DPrC
- 6 Cột tách chất loại nước
- 7 Bình phản ứng tái sinh nitril
- 8 Cột tách nước
- 9 Bơm khử áp
- 10 Thùng PrOH

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất este cacbonat, trong đó phương pháp này bao gồm phản ứng tạo ra este cacbonat bằng cách cho rượu và cacbon đioxit phản ứng với nhau với sự có mặt của hợp chất nitril thơm và chất xúc tác,

trong đó hàm lượng nước của rượu mà được sử dụng cho phản ứng tạo ra este cacbonat là 0,10% khối lượng hoặc nhỏ hơn.

2. Phương pháp sản xuất este cacbonat theo điểm 1, trong đó áp suất trong phản ứng tạo ra este cacbonat là 0,6 MPa hoặc cao hơn.

3. Phương pháp sản xuất este cacbonat theo điểm 1 hoặc 2, trong đó nhiệt độ phản ứng trong phản ứng tạo ra este cacbonat là 110°C hoặc cao hơn và 160°C hoặc thấp hơn.

4. Phương pháp sản xuất este cacbonat theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ điểm 1 đến 3, trong đó tỷ lệ mol của hợp chất nitril thơm và rượu là hợp chất nitril thơm : rượu = 1:1 đến 1:10.

5. Phương pháp sản xuất este cacbonat theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ điểm 1 đến 4, trong đó tỷ lệ mol của chất xúc tác, hợp chất nitril thơm và rượu là chất xúc tác : hợp chất nitril thơm : rượu = 1:100:200 đến 0,5:100:600.

6. Phương pháp sản xuất este cacbonat theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ điểm 1 đến 5, trong đó hợp chất nitril thơm bao gồm 2-xyanopyridin.

7. Phương pháp sản xuất este cacbonat theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ điểm 1 đến 6, trong đó chất xúc tác chứa CeO_2 .

8. Phương pháp sản xuất este cacbonat theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ điểm 1 đến 7, trong đó rượu bao gồm rượu béo, và ít nhất este cacbonat béo được sinh ra làm este cacbonat.

9. Phương pháp sản xuất este cacbonat theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ điểm 1 đến 8, trong đó rượu béo được biểu diễn bằng công thức (1) dưới đây:



(trong công thức (1), R là nhóm alkyl béo no mạch thẳng hoặc nhánh mà có thể chứa phân tử thế và có số cacbon từ 1 đến 10).

10. Phương pháp sản xuất este cacbonat theo điểm 9, trong đó R trong công thức (1) là nhóm alkyl béo no có số cacbon từ 1 đến 4.

11. Phương pháp sản xuất este cacbonat theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ điểm 8 đến 10, trong đó rượu béo bao gồm 1-propanol.

12. Phương pháp sản xuất este cacbonat theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ điểm 1 đến 11, trong đó phương pháp này còn bao gồm ít nhất một trong các bước:

bước loại nước rượu thứ nhất để loại nước rượu trước khi rượu được sử dụng cho phản ứng tạo ra este cacbonat; và

bước loại nước rượu thứ hai để loại nước rượu sau khi rượu được sử dụng cho phản ứng tạo ra este cacbonat để tái sử dụng rượu.

13. Phương pháp sản xuất este cacbonat theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ điểm 1 đến 12, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước tái sinh để loại nước hợp chất amit thơm để tái sinh hợp chất nitril thơm sau khi hợp chất nitril thơm được hydrat hóa với nước sinh ra nhờ phản ứng tạo ra este cacbonat để sinh ra hợp chất amit thơm.

14. Phương pháp sản xuất este cacbonat theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ điểm 1 đến 13, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước kiểm soát để cất giữ rượu trong khi giữ hàm lượng nước của rượu ở 0,10% khối lượng hoặc nhỏ hơn.

FIG. 1

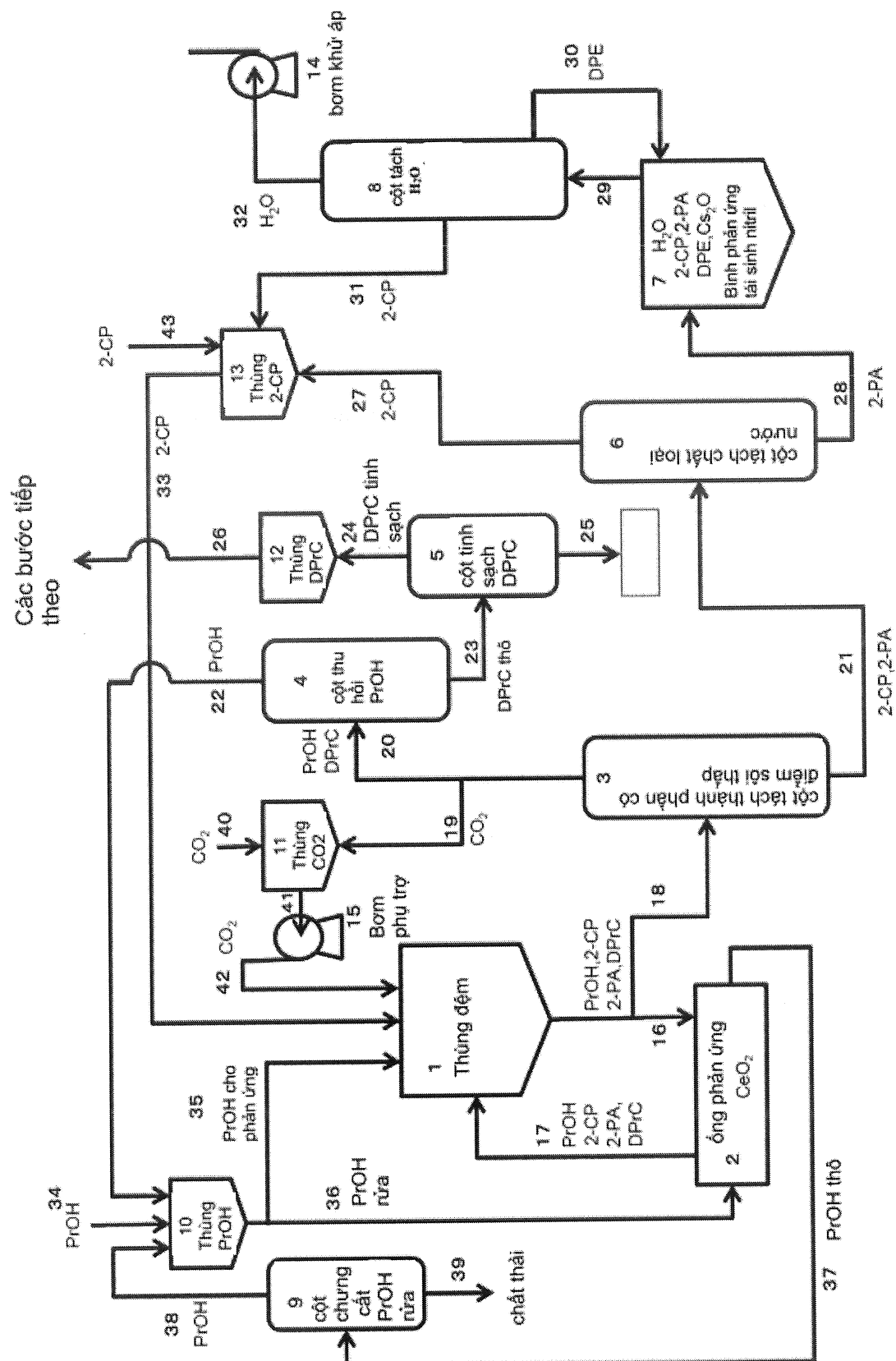


FIG. 2

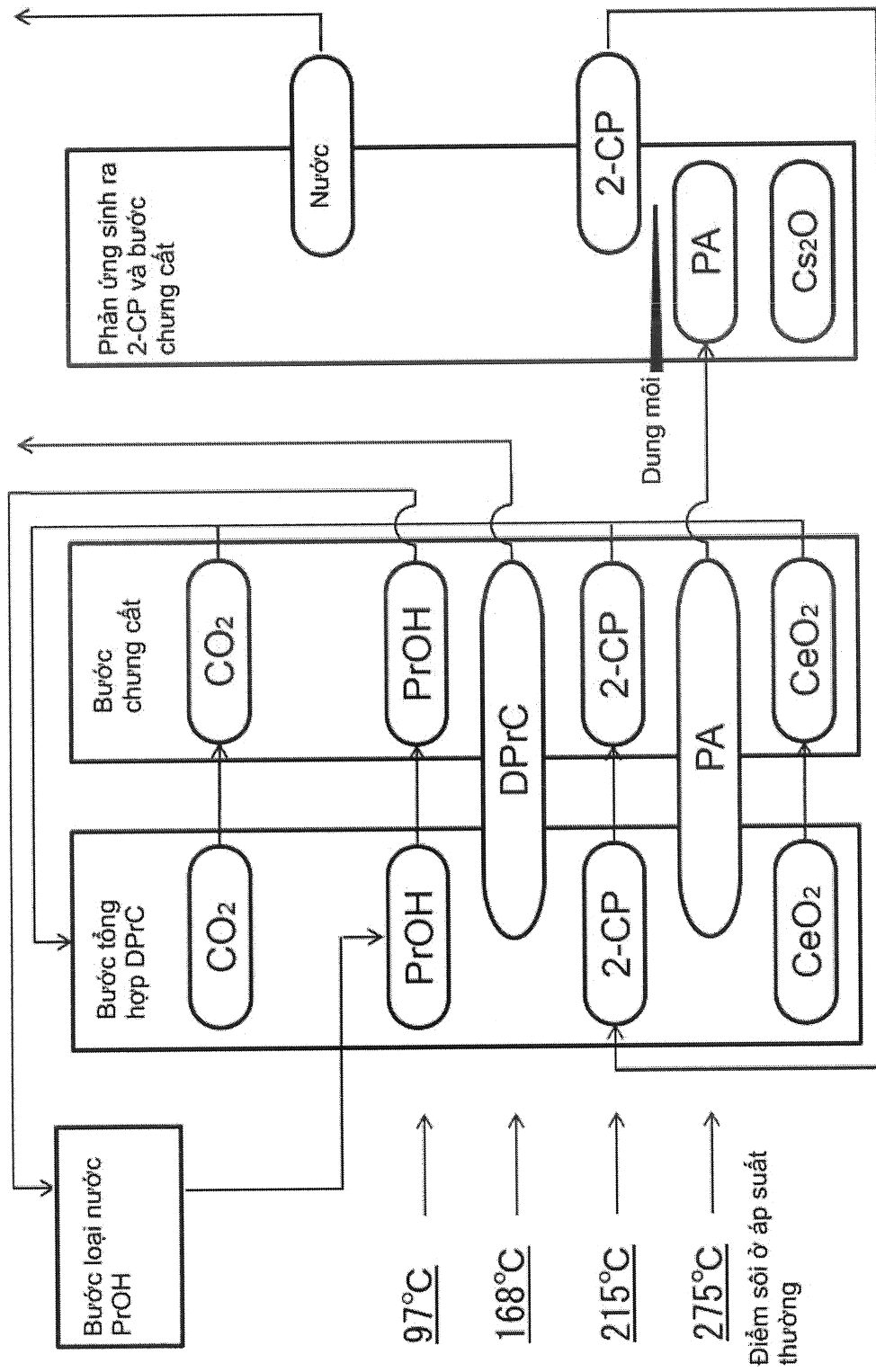
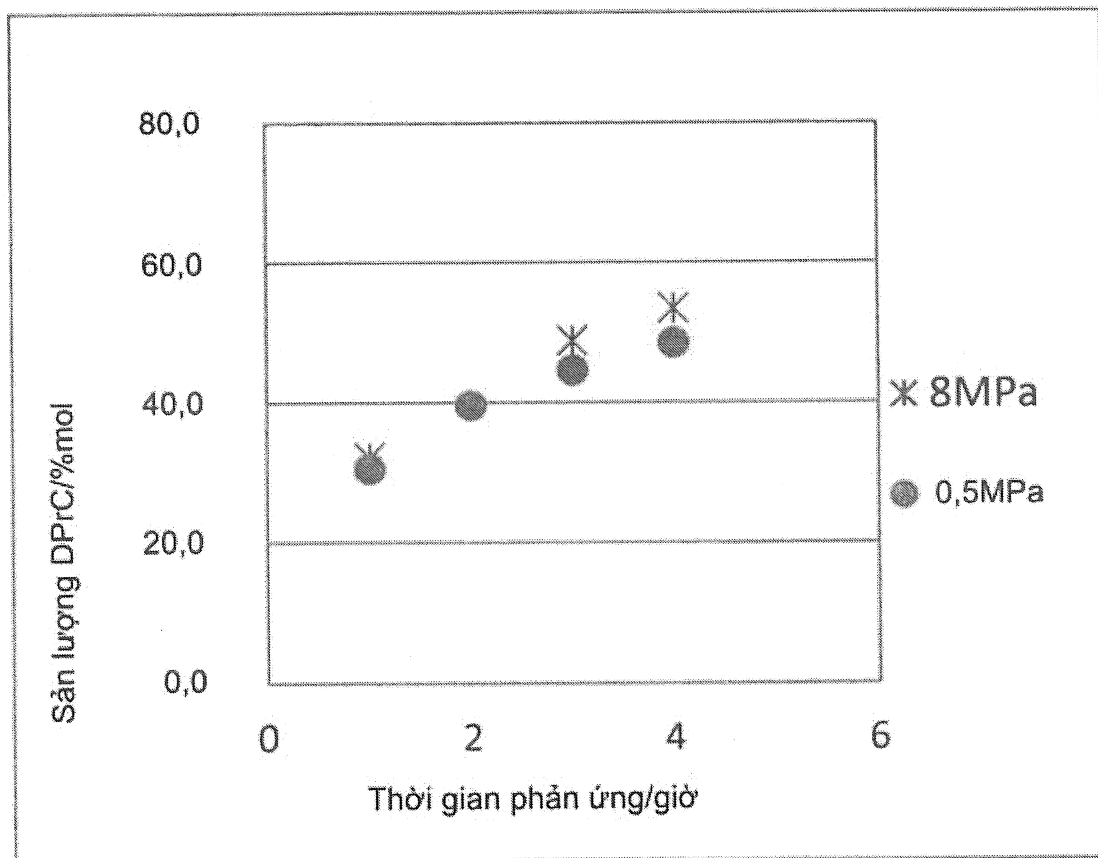


FIG. 3



Các điều kiện phản ứng

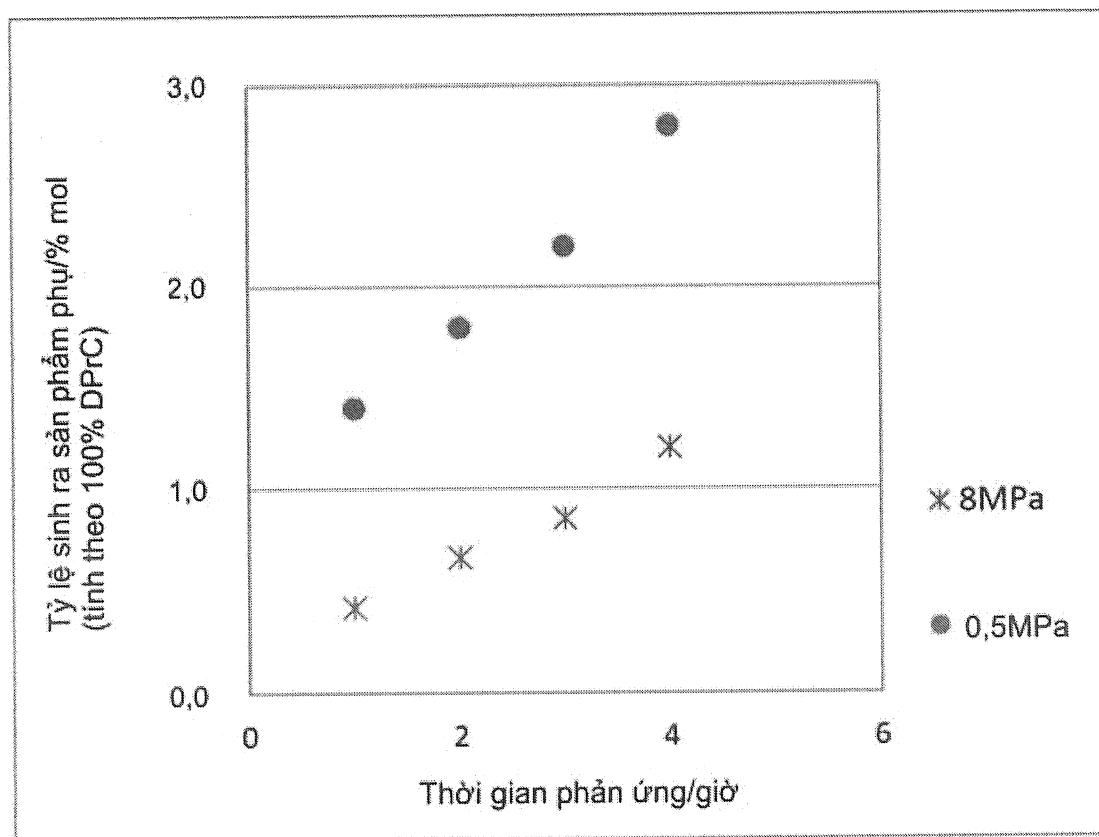
CeO₂: 2,8mmol, 2-CP: 140mmol, 1-PrOH : 280mmol

Áp suất phản ứng: 8 MPa

Nhiệt độ phản ứng: 132°C

Thời gian phản ứng: 1~4 giờ

FIG. 4



Các điều kiện phản ứng

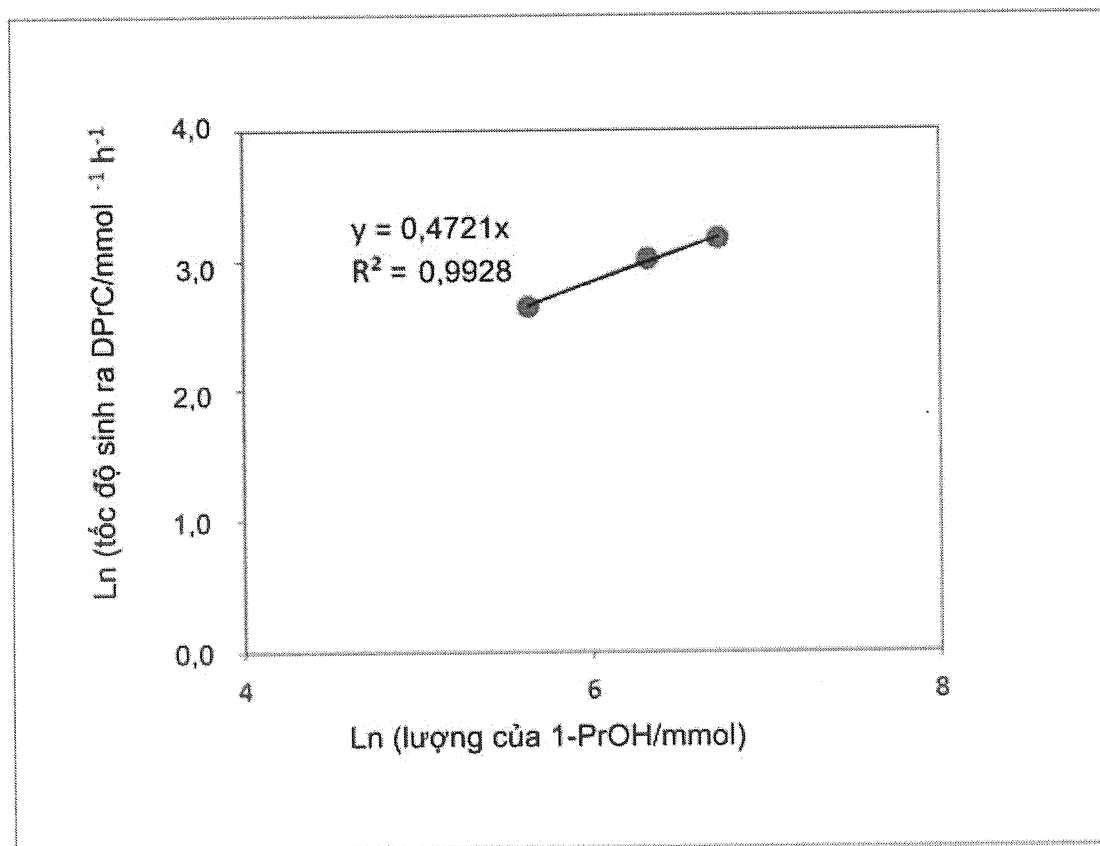
CeO₂: 2,8mmol, 2-CP: 140mmol, 1-PrOH : 280mmol

Áp suất phản ứng: 8 MPa

Nhiệt độ phản ứng: 132°C

Thời gian phản ứng: 1~4 giờ

FIG. 5



Các điều kiện phản ứng

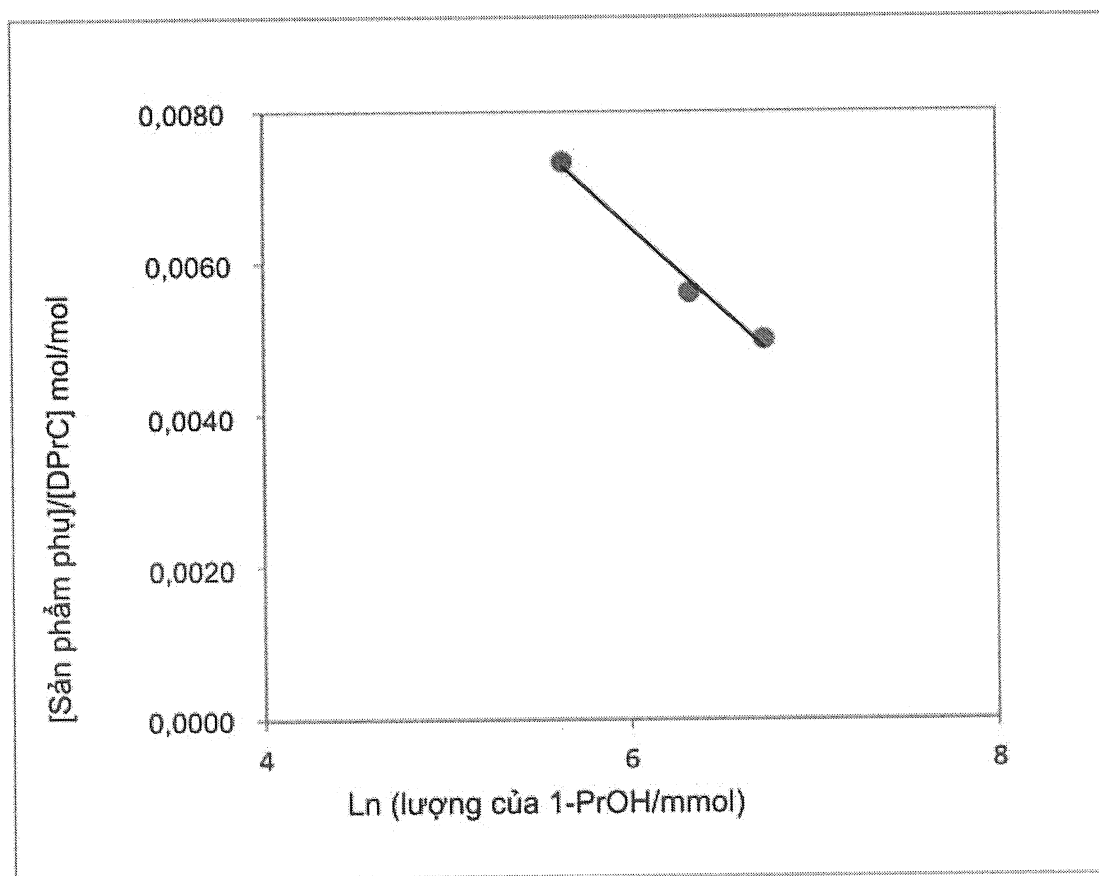
CeO₂: 1,4mmol, 2-CP: 140mmol, 1-PrOH : 280~840mmol

Áp suất phản ứng: 8 MPa

Nhiệt độ phản ứng: 132°C

Thời gian phản ứng: 4 giờ

FIG. 6



Các điều kiện phản ứng

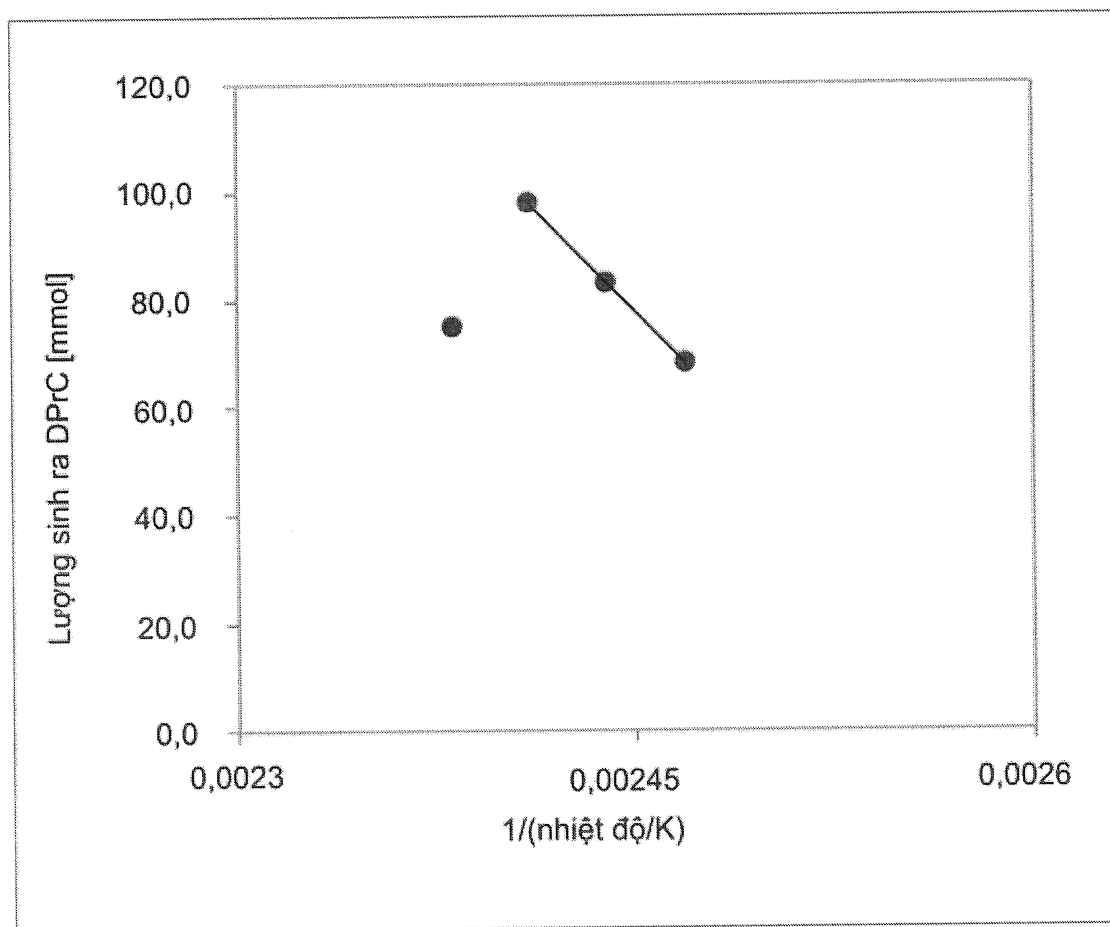
CeO₂: 1,4mmol, 2-CP: 140mmol, 1-PrOH : 280~840mmol

Áp suất phản ứng: 8 MPa

Nhiệt độ phản ứng: 132°C

Thời gian phản ứng: 4 giờ

FIG. 7



Các điều kiện phản ứng

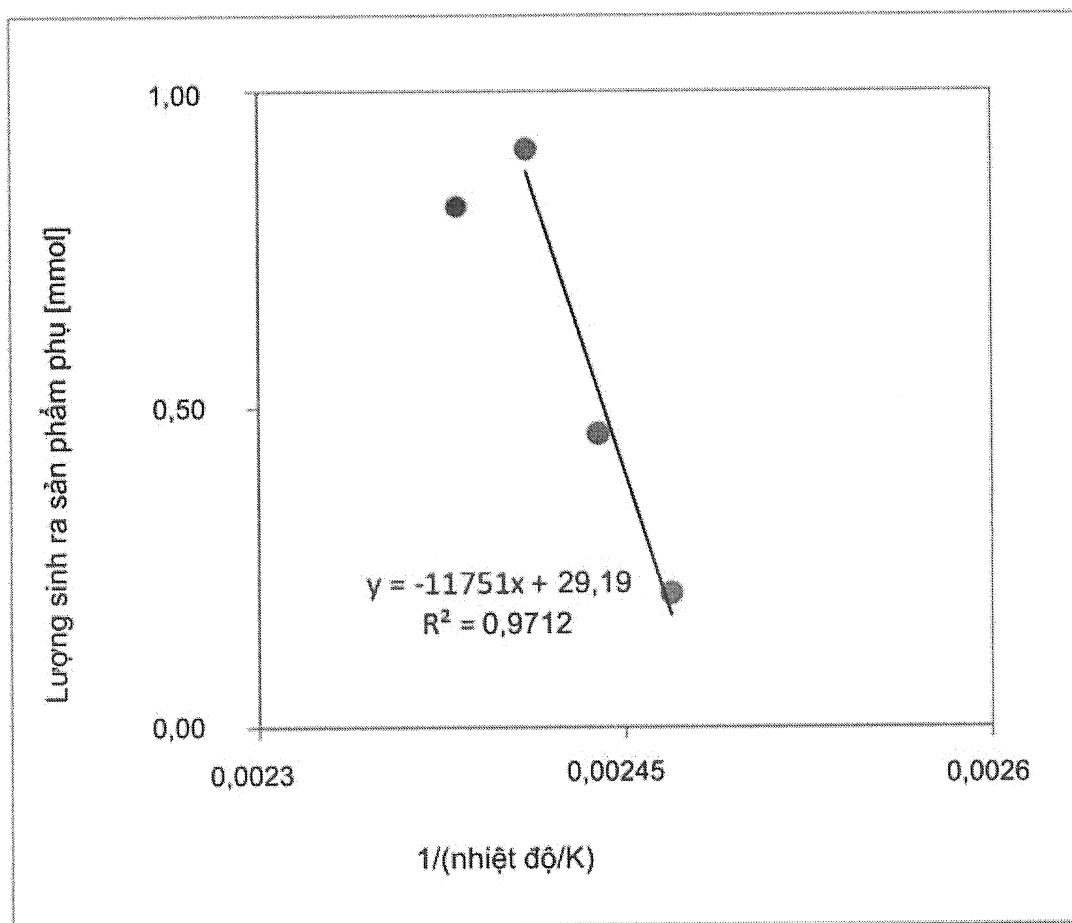
CeO₂: 1,4mmol, 2-CP: 140mmol, 1-PrOH : 840mmol

Áp suất phản ứng: 8 MPa

Nhiệt độ phản ứng: 132~147°C

Thời gian phản ứng: 2 giờ

FIG. 8



Các điều kiện phản ứng

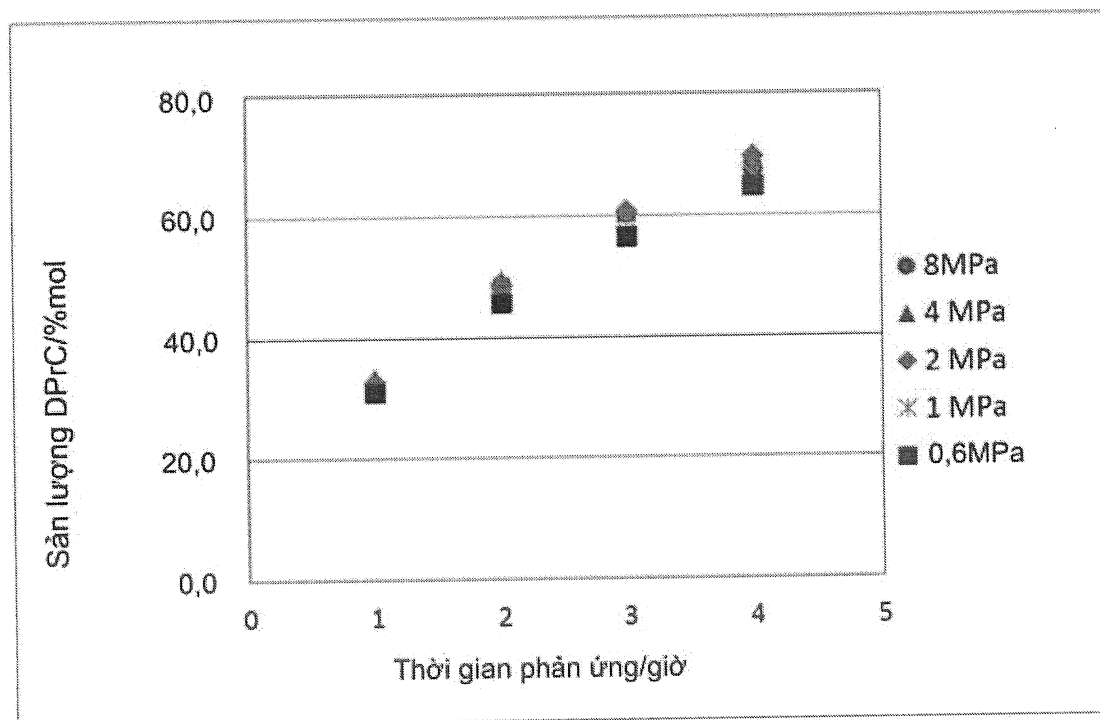
CeO₂: 1,4mmol, 2-CP: 140mmol, 1-PrOH : 840mmol

Áp suất phản ứng: 8 MPa

Nhiệt độ phản ứng: 132~147°C

Thời gian phản ứng: 2 giờ

FIG. 9



Các điều kiện phản ứng

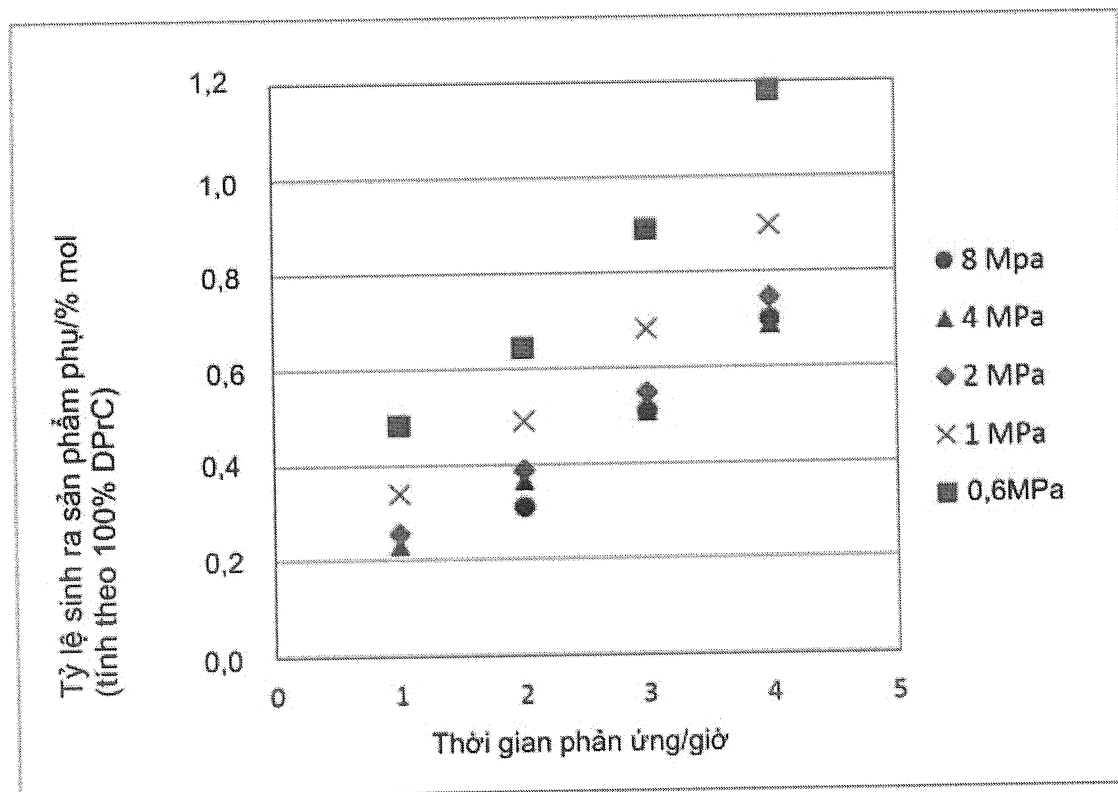
CeO₂: 1,4mmol, 2-CP: 140mmol, 1-PrOH : 840mmol

Áp suất phản ứng: 0,6~8 MPa

Nhiệt độ phản ứng: 132°C

Thời gian phản ứng: 1~4 giờ

FIG. 10



Các điều kiện phản ứng

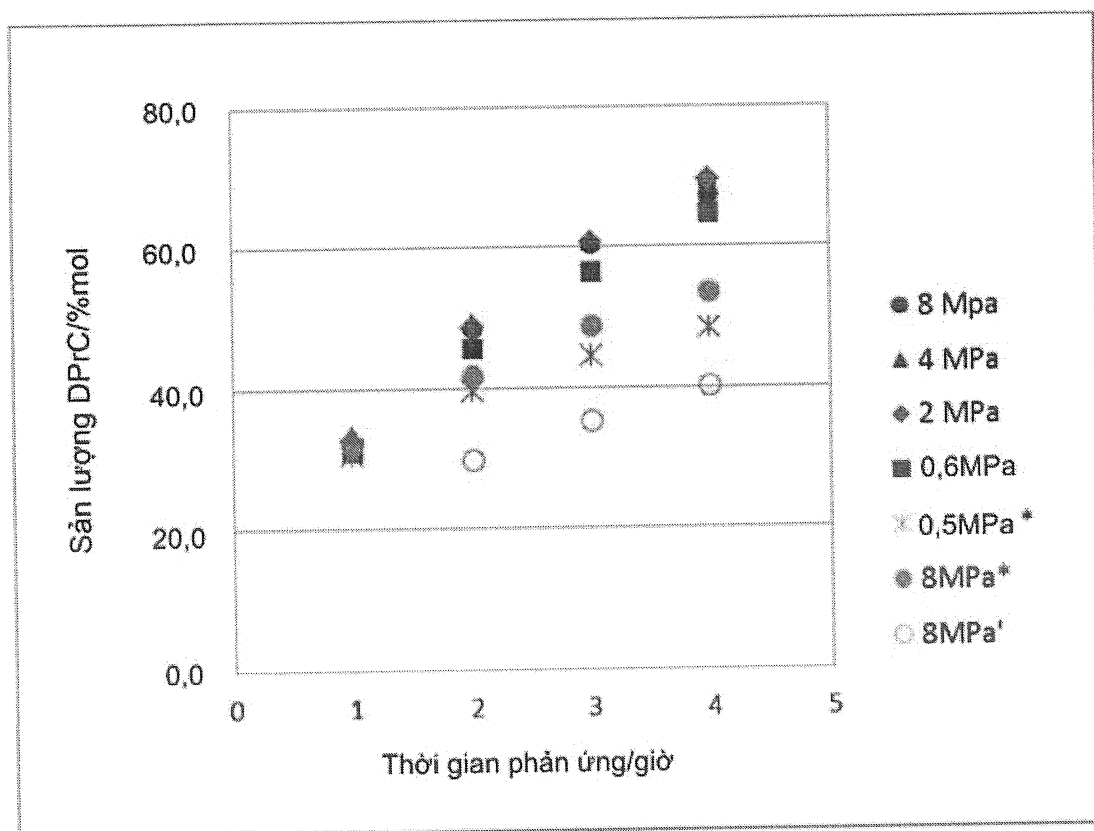
CeO_2 : 1,4mmol, 2-CP: 140mmol, 1-PrOH : 840mmol

Áp suất phản ứng: 0,6~8 MPa

Nhiệt độ phản ứng: 132°C

Thời gian phản ứng: 1~4 giờ

FIG. 11



Các điều kiện phản ứng

Thời gian phản ứng: 1~4 giờ, nhiệt độ phản ứng: 132°C,

1) Áp suất phản ứng: 0,6~8 MPa

CeO₂: 1,4mmol, 2-CP: 140mmol, 1-PrOH : 840mmol

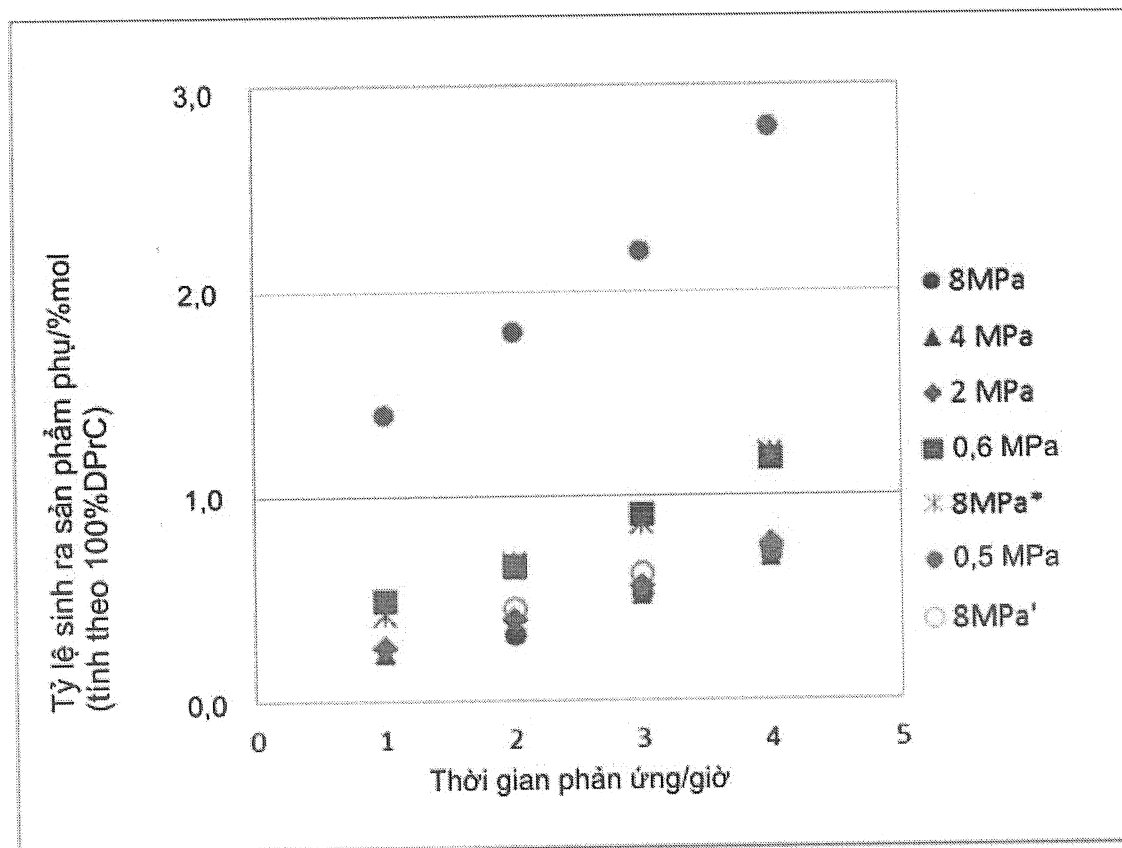
2) Áp suất phản ứng: 0,5MPa* và 8MPa*

CeO₂: 2,8mmol, 2-CP: 140mmol, 1-PrOH : 280mmol

3) Áp suất phản ứng: 8MPa'

CeO₂: 1,4mmol, 2-CP: 140mmol, 1-PrOH : 280mmol

FIG. 12



Các điều kiện phản ứng

Thời gian phản ứng: 1~4 giờ, nhiệt độ phản ứng: 132°C,

1) Áp suất phản ứng: 0,6~8 MPa

CeO₂: 1,4mmol, 2-CP: 140mmol, 1-PrOH : 840mmol

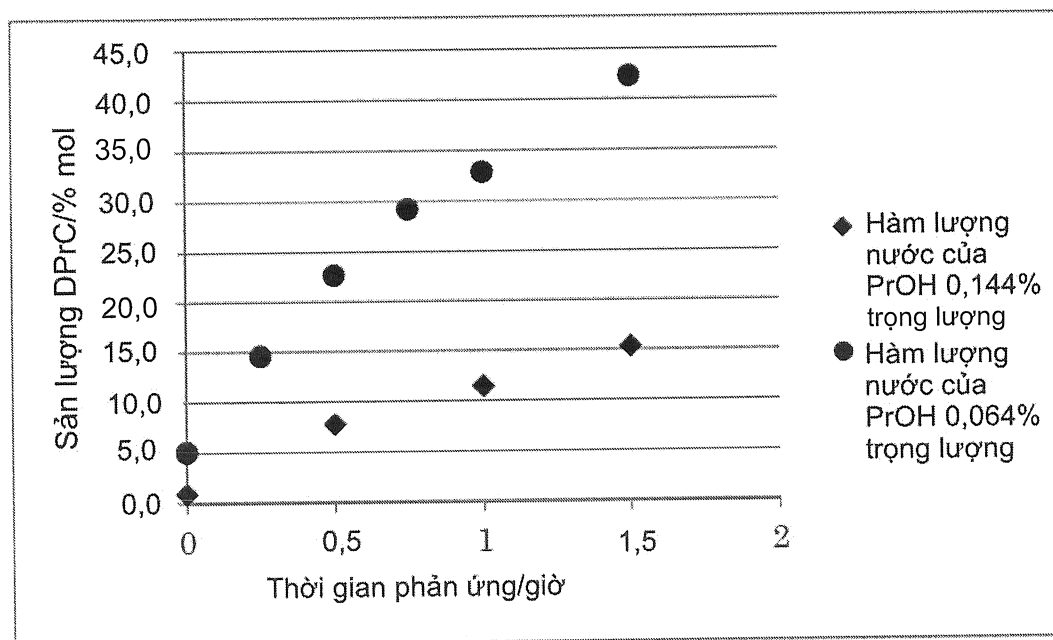
2) Áp suất phản ứng: 0,5MPa* và 8MPa*

CeO₂: 2,8mmol, 2-CP: 140mmol, 1-PrOH : 280mmol

3) Áp suất phản ứng: 8MPa'

CeO₂: 1,4mmol, 2-CP: 140mmol, 1-PrOH : 280mmol

FIG. 13



Các điều kiện phản ứng

CeO₂: 1,4mmol, 2-CP: 140 mmol, 1-PrOH: 840mmol

Áp suất phản ứng: 8MPa,

Nhiệt độ phản ứng: 132°C,

Thời gian phản ứng: 0~1,5 giờ