



(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)



1-0036970

(51)^{2019.01} C07C 67/04; B01J 35/00; C07C 69/14; (13) B
B01J 21/08; B01J 37/00

(21) 1-2020-01205

(22) 03/09/2018

(86) PCT/JP2018/032659 03/09/2018

(87) WO 2019/049838 A1 14/03/2019

(30) 2017-170158 05/09/2017 JP

(45) 25/09/2023 426

(43) 25/06/2020 387ASC

(73) SHOWA DENKO K.K. (JP)

13-9, Shiba Daimon 1-chome, Minato-ku, Tokyo 105-8518, Japan

(72) ITAGAKI, Shintaro (JP); YAMASHITA, Katsuhiko (JP); TAKAHASHI, Taku (JP).

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

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT ESTE CỦA AXIT CARBOXYLIC BÉO

(57) Sáng chế nhằm mục đích gia tăng hoạt tính của chất xúc tác axit rắn được sử dụng để sản xuất este của axit carboxylic béo và nhờ đó đạt được sự gia tăng hiệu quả trong quá trình sản xuất este của axit carboxylic béo.

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất este của axit carboxylic béo bằng cách cho axit carboxylic béo có từ 1 đến 5 nguyên tử cacbon phản ứng với olefin có từ 2 đến 4 nguyên tử cacbon trong pha khí bằng cách sử dụng chất xúc tác axit rắn, chất xúc tác axit rắn mà trong đó axit dị đa hoặc muối của nó được mang trên chất mang silica thu được bằng cách ngào trộn silica bốc khói thu được bằng phương pháp đốt, silica gel thu được bằng phương pháp gel hóa, và silica keo thu được bằng phương pháp sol-gel hoặc phương pháp thủy tinh lỏng, đúc sản phẩm đã ngào trộn thu được, và nung phần thân đúc tạo thành, được sử dụng.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất este của axit carboxylic béo bằng cách cho axit carboxylic béo có từ 1 đến 5 nguyên tử cacbon phản ứng với olefin có từ 2 đến 4 nguyên tử cacbon trong pha khí bằng cách sử dụng chất xúc tác axit rắn.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Đã biết rằng este tương ứng có thể được sản xuất bằng phản ứng xúc tác pha khí giữa axit carboxylic béo thấp và olefin thấp. Ngoài ra, cũng đã biết rằng chất xúc tác bao gồm axit dị đa (heteropolyacid) và/hoặc muối của nó được mang trên chất mang chứa silic là hữu ích cho phản ứng nêu trên (các tài liệu sáng chế 1 đến 4).

Ví dụ, tài liệu sáng chế 1 mô tả việc sản xuất este của axit carboxylic béo thấp bằng cách cho axit carboxylic béo thấp và olefin thấp tiếp xúc với chất xúc tác axit dị đa được mang trên chất mang silica trong pha khí. Trong tài liệu sáng chế 1, đối với axit dị đa thích hợp làm loại hoạt tính, axit silicotungstic, axit phosphotungstic v.v., và các muối của nó được mô tả. Ngoài ra, đối với chất mang thích hợp, chất mang silica được điều chế bằng cách tạo hạt silica bốc khói được mô tả.

Cũng đã biết rõ rằng chất mang silica được sử dụng làm chất mang xúc tác trong các lĩnh vực hóa dầu và lọc dầu. Cũng đã biết rằng các đặc tính của chất mang silica được sử dụng trong chất xúc tác, như diện tích bề mặt, độ xốp, mật độ khối, tính ưa nước, tính kỵ nước và độ bền, ảnh hưởng lớn đến tính năng của chất xúc tác. Đối với chất xúc tác được sử dụng để sản xuất este của axit carboxylic béo thấp, các cải biến chất mang silica đã và đang được thực hiện cho đến nay với mục đích tăng cường tính năng.

Trong tài liệu sáng chế 2, chất mang silica mà trong đó giá trị diện tích bề mặt riêng theo phương pháp BET là trong khoảng giá trị cụ thể được mô tả làm chất mang thích hợp để tăng cường hoạt tính xúc tác của chất xúc tác được dùng để sản xuất este của axit carboxylic béo thấp.

Trong tài liệu sáng chế 3, chất mang silica mà trong đó hàm lượng kim loại kiềm trong chất mang được làm giảm đến giá trị cụ thể bằng cách tiến hành làm sạch axit được mô tả là chất mang thích hợp để tăng cường hoạt tính xúc tác của chất xúc tác được sử dụng để sản xuất este của axit carboxylic béo thấp.

Trong tài liệu sáng chế 4, chất mang silica được xử lý hơi nước dưới các điều kiện cụ thể được mô tả là chất mang thích hợp cho chất xúc tác để làm giảm lượng sản phẩm phụ phản ứng trong quá trình sản xuất este của axit carboxylic béo thấp.

Danh sách trích dẫn

Tài liệu Patent

Tài liệu patent 1: Công bố patent Nhật Bản chưa qua thẩm định (Kokai) số 09-118647

Tài liệu patent 2: Công bố patent Nhật Bản chưa qua thẩm định (Kokai) số 2000-342980

Tài liệu patent 3: Công bố quốc tế số 2000/045952

Tài liệu patent 4: Công bố quốc gia của bản được dịch (Kohyo) số 2008-513534

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề kỹ thuật

Trong tất cả các tài liệu sáng chế 1 đến 4, là kết quả của các nỗ lực liên quan đến các đặc tính của chất mang silica, có thể thu được este béo thấp mục tiêu với hiệu suất không gian-thời gian tương đối cao. Tuy nhiên, có nhu cầu về chất xúc tác tính năng cao có hiệu suất không gian-thời gian cao hơn so với các kỹ thuật đã biết này ở thời điểm hiện tại.

Mục đích của sáng chế là gia tăng hoạt tính của chất xúc tác axit rắn được sử dụng để sản xuất este của axit carboxylic béo và nhờ đó đạt được sự gia cường hiệu quả trong quá trình sản xuất este của axit carboxylic béo.

Cách thức giải quyết vấn đề

Là kết quả của các nghiên cứu, các tác giả sáng chế phát hiện thấy rằng chất mang silica có thể thu được bằng cách ngào trộn silica bốc khói thu được bằng phương pháp đốt, silica gel thu được bằng phương pháp gel hóa, và silica keo thu được bằng phương pháp sol-gel hoặc phương pháp thủy tinh lỏng (phương pháp trao đổi ion), đúc sản phẩm đã ngào trộn thu được, và nung phần thân đúc thu được là vượt trội làm chất mang vì đồng thời có độ xốp lớn của các lỗ lớn và diện tích bề mặt riêng BET lớn và nếu axit dị đa được mang trên đó sẽ thể hiện hoạt tính cao trong phản ứng tạo ra este tương ứng bằng phản ứng xúc tác pha khí của axit carboxylic béo thấp và olefin thấp. Sáng chế được hoàn thiện dựa trên phát hiện này.

Cụ thể là, sáng chế đề cập đến các mục [1] đến [10] sau đây.

[1] Phương pháp sản xuất este của axit carboxylic béo bằng cách cho axit carboxylic béo có từ 1 đến 5 nguyên tử cacbon phản ứng với olefin có từ 2 đến 4 nguyên tử cacbon trong pha khí bằng cách sử dụng chất xúc tác axit rắn, phương pháp này bao gồm sử dụng chất xúc tác axit rắn mà trong đó axit dị đa hoặc muối của nó được mang trên chất mang silica thu được bằng cách ngào trộn silica bốc khói thu được bằng phương

pháp đốt, silica gel thu được bằng phương pháp gel hóa, và silica keo thu được bằng phương pháp sol-gel hoặc phương pháp thủy tinh lỏng, đúc sản phẩm đã ngào trộn thu được, và nung phần thân đúc tạo thành.

[2] Phương pháp sản xuất este của axit carboxylic béo theo mục [1], trong đó lượng phối trộn của silica bốc khói là từ 5 đến 50 phần khối lượng, lượng phối trộn của silica gel là từ 40 đến 90 phần khối lượng, và lượng phối trộn của hàm lượng rắn của silica keo là từ 5 đến 30 phần khối lượng.

[3] Phương pháp sản xuất este của axit carboxylic béo theo mục [1] hoặc [2], trong đó nhiệt độ nung là từ 300 đến 1.000°C.

[4] Phương pháp sản xuất este của axit carboxylic béo bằng cách cho axit carboxylic béo có từ 1 đến 5 nguyên tử cacbon phản ứng với olefin có từ 2 đến 4 nguyên tử cacbon trong pha khí bằng cách sử dụng chất xúc tác axit rắn, phương pháp này bao gồm sử dụng chất xúc tác axit rắn mà trong đó axit dị đa hoặc muối của nó được mang trên chất mang silica có, theo phép đo sự phân bố kích cỡ lỗ, các lỗ trung bình với kích cỡ lỗ từ 2 đến 50 nm và các lỗ lớn với kích cỡ lỗ lớn hơn 50 nm và bằng hoặc nhỏ hơn 1.000 nm.

[5] Phương pháp sản xuất este của axit carboxylic béo theo mục [4], trong đó theo sự phân bố kích cỡ lỗ theo phương pháp xác định độ xốp bằng thủy ngân xâm nhập, độ xốp của các lỗ lớn của chất mang silica là từ 0,05 đến 0,50 cc/g.

[6] Phương pháp sản xuất este của axit carboxylic béo theo mục [4] hoặc [5], trong đó diện tích bề mặt riêng BET của chất mang silica là từ 200 đến 500 m²/g.

[7] Phương pháp sản xuất este của axit carboxylic béo theo mục bất kỳ từ [4] đến [6], trong đó mật độ khối của chất mang silica là từ 300 đến 700 g/L.

[8] Phương pháp sản xuất este của axit carboxylic béo theo mục bất kỳ từ [4] đến [7], trong đó kích cỡ lỗ trung bình của các lỗ trung bình theo phương pháp BJH của chất mang silica là từ 3 đến 16 nm.

[9] Phương pháp sản xuất este của axit carboxylic béo theo mục bất kỳ từ [4] đến [8], trong đó đường kính hạt của chất mang silica là từ 2 đến 8mm.

[10] Phương pháp sản xuất este của axit carboxylic béo theo mục bất kỳ từ [4] đến [9], trong đó thu được chất mang silica bằng cách ngào trộn silica bốc khói thu được bằng phương pháp đốt, silica gel thu được bằng phương pháp gel hóa, và silica keo thu được bằng phương pháp sol-gel hoặc phương pháp thủy tinh lỏng, đúc sản phẩm đã ngào trộn thu được, và nung phần thân đúc tạo thành.

Hiệu quả của sáng chế

Theo sáng chế, chất xúc tác axit rắn hoạt tính cao mà trong đó axit dị đa hoặc muối của nó được mang trên chất mang silica có cấu trúc riêng được sử dụng cho quy trình sản xuất este của axit carboxylic béo bằng phản ứng của axit carboxylic có từ 1 đến 5 nguyên tử cacbon, ví dụ, axit axetic, với olefin có từ 2 đến 4 nguyên tử cacbon, ví dụ, etylen, và nhờ đó có thể gia tăng hiệu quả sản xuất.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là biểu đồ minh họa sự phân bố kích cỡ lỗ theo phương pháp BJH của chất mang silica được sử dụng trong ví dụ 1 và các ví dụ so sánh 4 đến 6.

Fig.2 là biểu đồ minh họa sự phân bố kích cỡ lỗ theo phương pháp xác định độ xốp bằng thủy ngân xâm nhập của chất mang silica được sử dụng trong các ví dụ 1 đến 3 và các ví dụ so sánh 4 và 5.

Fig.3 là biểu đồ minh họa mối quan hệ giữa diện tích bề mặt riêng và hoạt tính phản ứng (STY) của các chất xúc tác B, C và E đến H và các chất xúc tác so sánh P, Q, S và T.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sau đây, các phương án ưu tiên theo sáng chế được mô tả, tuy nhiên, sáng chế không bị giới hạn ở chỉ các phương án này, và cần hiểu rằng có thể có nhiều ứng dụng nằm trong nội dung và phạm vi thực hiện sáng chế.

Chất mang silica

Nói chung, silica tổng hợp vô định hình được sản xuất theo quy trình khô hoặc quy trình ướt. Phương pháp đốt đốt silic tetrachlorua dưới ngọn lửa hydro với sự có mặt của oxy được phân loại là quy trình khô, và phương pháp gel hóa cho phép phản ứng trung hòa giữa natri silicat và axit vô cơ xảy ra trong vùng pH axit và nhờ đó khiến cho sự kết tụ ở trạng thái phát triển của các hạt sơ cấp được ngăn lại, phương pháp sol-gel thực hiện thủy phân alkoxysilan, và phương pháp thủy tinh lỏng điều chế axit silixic hoạt tính bằng cách trao đổi ion của natri silicat và các hạt phát triển trong dung dịch nước chứa hạt mầm ở độ pH được điều chỉnh trong khi gia nhiệt, được phân loại là quy trình ướt. Nói chung, silica thu được bằng phương pháp đốt được gọi là silica bốc khói, silica thu được bằng phương pháp gel hóa được gọi là silica gel, và silica sau khi phân tán các hạt silica thu được bằng phương pháp sol-gel hoặc phương pháp thủy tinh lỏng trong môi chất, như nước, được gọi là silica keo.

Chất mang silica theo một phương án có thể thu được bằng cách ngào trộn silica bốc khói thu được bằng phương pháp đốt, silica gel thu được bằng phương pháp gel hóa,

và silica keo thu được bằng phương pháp sol-gel hoặc phương pháp thủy tinh lỏng, đúc sản phẩm đã ngào trộn thu được, và nung phần thân đúc tạo thành.

Trong trường hợp ngào trộn silica bốc khói, silica gel và silica keo và cho sản phẩm đã ngào trộn vào quy trình đúc và nung, ví dụ, các kích cỡ của hạt sơ cấp và hạt thứ cấp của chất mang silica sau khi nung và trạng thái bên trong của phần thân xốp được thay đổi bởi tỷ lệ trộn của các thành phần tương ứng, phương pháp ngào trộn, các điều kiện nung, v.v., và vì vậy, cấu trúc trật tự cao của chất mang silica theo sáng chế không thể được cụ thể hóa. Công thức hợp phần của chất mang silica là SiO_2 .

Không có giới hạn về silica bốc khói, và silica bốc khói thông thường có thể được sử dụng. Các ví dụ về silica bốc khói có bán sẵn trên thị trường có thể bao gồm AEROSIL (nhãn hiệu) do Nippon Aerosil Co., Ltd. sản xuất, REOLOSIL (nhãn hiệu) do Tokuyama Corporation sản xuất, và CAB-O-SIL (nhãn hiệu) do Cabot Corporation sản xuất. Silica bốc khói có bán sẵn bao gồm các loại ưa nước và kỵ nước, và cả hai có thể được sử dụng. Silica bốc khói cụ thể khác biệt ở chỗ có các giá trị đặc tính vật lý, ví dụ, đường kính hạt sơ cấp là từ 7 đến 40 nm và diện tích bề mặt riêng từ 50 đến 500 m^2/g , không phải xốp mà là vô định hình không có diện tích bề mặt bên trong, có độ tinh khiết cao là 99% hoặc lớn hơn đối với silic oxit, và về cơ bản không chứa kim loại và kim loại nặng.

Cũng không có giới hạn về silica gel, và silica gel thông thường có thể được sử dụng. Các ví dụ về silica gel có bán sẵn trên thị trường có thể bao gồm NIPGEL do Tosoh Silica Corporation sản xuất, MIZUKASIL do Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd. sản xuất, CARiACT do Fuji Silysia Chemical Ltd. sản xuất, và SUNSPHERE do AGC Si-Tech Co., Ltd sản xuất. Thông thường, silica gel được sản xuất bằng cách sử dụng, ở dạng chất thô, natri silicat mà thu được bằng cách trộn và nấu chảy cát silic (SiO_2) và soda khan (Na_2CO_3) và hòa tan thủy tinh natri silicat (thủy tinh vụn) thu được trong nước, bằng cách thực hiện phản ứng của natri silicat với axit khoáng, như axit sulfuric, dưới các điều kiện có tính axit, và khiến cho sự kết tụ ở trạng thái phát triển của các hạt sơ cấp được ngăn lại, nhờ đó gel hóa toàn bộ dung dịch phản ứng. Các đặc tính vật lý của silica gel là không bị giới hạn cụ thể, tuy nhiên silica gel khác biệt ở chỗ hạt sơ cấp là nhỏ, diện tích bề mặt riêng lớn, và hạt thứ cấp là cứng. Các ví dụ về các đặc tính vật lý cụ thể của silica gel bao gồm diện tích bề mặt riêng BET là từ 200 đến 1.000 m^2/g , đường kính hạt thứ cấp từ 1 đến 30 μm , và độ xốp là từ 0,3 đến 2,5 mL/g được đo bằng phương pháp hấp phụ khí nitơ (phương pháp BJH). Độ tinh khiết của silica gel càng cao thì càng tốt, và độ tinh khiết này tốt hơn là 95% khối lượng hoặc cao hơn, tốt hơn là 98% khối lượng hoặc cao hơn.

Silica keo là không bị giới hạn cụ thể, và silica keo thông thường có thể được sử dụng. Các ví dụ về silica keo có bán sẵn trên thị trường có thể bao gồm SNOWTEX (nhãn hiệu) do Nissan Chemical Corporation sản xuất, SILICADOL do Nippon Chemical Industrial Co., Ltd. sản xuất, ADELITE do ADEKA Corporation sản xuất, CAB-O-SIL (nhãn hiệu) TG-C Colloidal Silica do Cabot Corporation sản xuất, và QUARTRON do Fuso Chemical Co., Ltd sản xuất. Silica keo thu được bằng cách phân tán các hạt silica nhỏ trong môi chất, như nước. Phương pháp sản xuất silica keo bao gồm phương pháp thủy tinh lỏng và phương pháp sol-gel cách sự thủy phân alkoxysilan, và silica keo được sản xuất bằng một trong hai phương pháp sản xuất này có thể được sử dụng. Silica keo được sản xuất bằng phương pháp thủy tinh lỏng và silica keo được sản xuất bằng phương pháp sol-gel có thể được sử dụng kết hợp. Các đặc tính vật lý cụ thể của silica keo bao gồm đường kính hạt từ 4 đến 80 nm và nồng độ hàm lượng rắn của silica được phân tán trong nước hoặc dung môi hữu cơ là từ 5 đến 40% khối lượng. Nồng độ tạp chất trong silica keo có thể ảnh hưởng đến thành phần hoạt tính xúc tác được mang trên đó và vì vậy tốt hơn là thấp. Độ tinh khiết của silica trong hàm lượng rắn tốt hơn là 99% khối lượng hoặc cao hơn, tốt hơn là 99,5% khối lượng hoặc cao hơn.

Chất mang silica có thể thu được bằng cách ngào trộn silica bốc khói, silica gel, và silica keo, đúc sản phẩm đã ngào trộn thu được, và nung phần thân đã được đúc. Vào lúc ngào trộn, chất phụ gia thích hợp có thể được thêm vào. Tỷ lệ trộn silica bốc khói, silica gel và silica keo tốt hơn là được thiết lập từ 5 đến 50 phần khối lượng của silica bốc khói, từ 40 đến 90 phần khối lượng là silica gel, và từ 5 đến 30 phần khối lượng của hàm lượng rắn của silica keo, tốt hơn là từ 15 đến 40 phần khối lượng của silica bốc khói, từ 45 đến 70 phần khối lượng của silica gel, và từ 5 đến 15 phần khối lượng của hàm lượng rắn của silica keo.

Vào lúc trộn silica bốc khói, silica gel, và silica keo, nước hoặc chất phụ gia có thể được thêm vào nhằm mục đích, ví dụ cải thiện khả năng đúc và tăng cường độ bền của chất mang silica cuối cùng. Chất phụ gia là không bị giới hạn cụ thể, và chất phụ gia được sử dụng khi sản xuất vật liệu đúc bằng gốm thông thường có thể được sử dụng. Chất kết dính, chất làm dẻo, chất làm phân tán, chất làm trơn, chất làm ướt, chất khử bọt, v.v., có thể được sử dụng tùy thuộc vào mục đích.

Chất kết dính có thể bao gồm nhũ tương sáp, gồm arabic, licnin, dextrin, rượu polyvinyl, polyetylen oxit, tinh bột, metyl xenluloza, Na-carboxymetyl xenluloza, hydroxyetyl xenluloza, natri anginat, amoni anginat, gồm tragacan, v.v. Độ nhớt của sản phẩm đã ngào trộn thay đổi lớn tùy thuộc vào loại và nồng độ của chất kết dính và vì vậy, loại và lượng chất kết dính được chọn để tạo ra độ nhớt thích hợp cho phương pháp

đúc được sử dụng.

Chất làm dẻo có thể bao gồm glyxerin, polyetylen glycol, dibutyl phtalat, v.v. và có thể làm tăng tính mềm dẻo của sản phẩm được ngào trộn.

Chất phân tán có thể bao gồm, ở dạng chất phân tán trong nước, carboxymetyl xenluloza amoni (CMC-NH₄), oligome của axit acrylic hoặc muối amoni của nó, chất hoạt động bề mặt ion âm, amoni polycarboxylat, nhũ tương sáp, các loại amin, như monoetylamin, pyridin, piperidin, tetrametylaroni hydroxit, v.v., và có thể bao gồm, ở dạng chất phân tán không chứa nước, axit béo, este của axit béo, este của axit phosphoric, chất hoạt động bề mặt tổng hợp, axit benzensulfonic, v.v. Khi chất phân tán như vậy được thêm vào, có thể thu được chất mang silica có cấu trúc vi mô đồng đều sau khi nung vì tránh được sự sản sinh các hạt được kết tụ.

Chất làm trơn có thể bao gồm chất làm trơn trên cơ sở hydrocarbon, như parafin lỏng, sáp parafin và hydrocarbon được clo hóa, chất làm trơn trên cơ sở axit béo, như axit stearic, axit lauric và muối kim loại của nó, chất làm trơn trên cơ sở axit amit béo, v.v. Khi chất làm trơn được thêm vào, việc đúc được tạo thuận lợi do việc làm giảm ma sát giữa các bột và cải thiện tính lỏng và ngoài ra, vật phẩm đã đúc dễ dàng được lấy ra khỏi khuôn đúc.

Chất làm ướt có thể được thêm vào để gia tăng đặc tính làm ướt của bột và chất phân tán. Chất làm ướt có thể bao gồm, ở dạng chất làm ướt dạng nước, chất hoạt động bề mặt không ion, rượu và glycol và có thể bao gồm, ở dạng chất làm ướt không phải dạng nước, ete của polyetylen glycol etyl, este polyoxyetylen, v.v. Chất như vậy dễ dàng được hấp phụ trên mặt phân cách rắn-lỏng và làm giảm sức căng mặt phân cách để nhờ đó cải thiện việc làm ướt chất rắn.

Trong trường hợp xử lý sản phẩm đã ngào trộn dạng bột nhão, chất khử bọt, như chất hoạt động bề mặt không ion, dẫn xuất polyalkylen glycol và dẫn xuất polyete, cũng có thể được sử dụng.

Một trong các chất phụ gia này có thể được sử dụng riêng, hoặc nhiều chất có thể được sử dụng đồng thời kết hợp, tuy nhiên tốt hơn là tạo ra hiệu quả với lượng càng nhỏ càng tốt, không tốn kém, không thể phản ứng với bột, hòa tan trong nước hoặc dung môi, được phân hủy hoàn toàn trong không khí được oxy hóa hoặc không được oxy hóa, ví dụ, ở nhiệt độ tương đối thấp là 400°C hoặc thấp hơn, để ngăn tro, cụ thể là kim loại kiềm và kim loại nặng, không còn dư lại sau sự bùng nổ quá trình phân hủy, tạo ra khí phân hủy không ăn mòn không độc tố, và cho phép sự tái sử dụng phần mà không trở thành sản phẩm.

Hình dạng của chất mang silica là không bị giới hạn cụ thể. Hình dạng này có thể bao gồm, ví dụ, hình cầu, hình trụ, hình trụ rỗng, hình dạng tấm, hình elip, hình phiến, và hình tổ ong. Hình dạng này tốt hơn là hình cầu, trụ, trụ rỗng hoặc elip mà tạo điều kiện cho việc nạp vào lò phản ứng và mang thành phần hoạt tính xúc tác, tốt hơn là hình cầu hoặc hình trụ.

Phương pháp đúc chất mang silica là không bị giới hạn cụ thể, và chất mang được đúc từ sản phẩm đã ngào trộn chứa silica bốc khói, silica gel và silica keo bằng phương pháp thuận tiện bất kỳ, như phương pháp đúc bằng cách rót khuôn, đúc ép đùn, tạo hạt đảo trộn và sấy phun sương. Phương pháp đúc bằng cách rót khuôn thông thường còn được gọi là đúc đập, mà trong đó sản phẩm đã ngào trộn được cho vào khuôn được làm bằng kim loại, được nén chặt trong khi đập bằng búa, v.v., điều áp bằng pít tông, và sau đó tháo ra khỏi khuôn. Phương pháp đúc ép đùn thông thường bao gồm nạp sản phẩm đã ngào trộn vào máy ép, ép đùn qua khuôn (khuôn định hình), cắt thành độ dài thích hợp, và đúc thành hình dạng mong muốn. Phương pháp tạo hạt đảo trộn bao gồm nhỏ sản phẩm đã ngào trộn vào đĩa quay được đặt xiên, và quay và phát triển các hạt trên đĩa thành dạng hình cầu. Phương pháp sấy phun sương bao gồm phun bột đặc vào trong khí nóng để thu được hạt xốp, mặc dù hạt không thể gia tăng về kích cỡ.

Kích cỡ của chất mang silica là không bị giới hạn cụ thể. Ví dụ, kích cỡ ảnh hưởng đến việc xử lý trong khi sản xuất chất xúc tác mà trên đó thành phần hoạt tính xúc tác được mang, hoặc trong khi nạp với chất xúc tác, áp suất chênh lệch sau khi lò phản ứng được nạp, và các kết quả phản ứng của phản ứng xúc tác và vì vậy, tốt hơn là được chọn khi xem xét các yếu tố này. Kích cỡ của chất mang silica được xác định bằng các điều kiện nung, do sự co chất mang xảy ra trong khi tinh chế phần thân được đúc. Đối với kích cỡ của chất mang silica (sau khi nung), trong trường hợp mà chất mang silica là hình cầu, đường kính tốt hơn là từ 0,5mm đến 12mm, tốt hơn nữa là từ 1mm đến 10mm, tốt hơn nữa là từ 2mm đến 8mm. Trong trường hợp mà chất mang silica có hình dạng không phải hình cầu thì kích cỡ của chất mang silica (sau khi nung), đối với chiều dài của kích thước tối đa khi kích cỡ này được đo, tốt hơn là từ 0,5mm đến 12mm, tốt hơn nữa là từ 1mm đến 10mm, còn tốt hơn nữa là từ 2mm đến 8mm. Nếu đường kính hạt của chất mang silica là 0,5mm hoặc lớn hơn thì sự giảm năng suất vào lúc sản xuất chất mang và sự gia tăng sụt áp khi được sử dụng làm chất xúc tác có thể được ngăn chặn. Nếu đường kính hạt của chất mang silica là 12mm hoặc nhỏ hơn thì sự giảm tốc độ phản ứng do kiểm soát sự khuếch tán và sự gia tăng các sản phẩm phụ có thể được ngăn chặn.

Hình dạng của chất mang silica cũng có thể được điều chỉnh bằng cách thực hiện,

nếu muốn, quá trình xử lý bằng cách sử dụng Marumerizer (nhãn hiệu; thiết bị vo tạo cầu) (Fuji Paudal Co., Ltd.), v.v. trước hoặc sau khi nung. Ví dụ, phần thân đúc hình trụ trước khi nung có thể được tạo ra ở dạng hình cầu bằng cách xử lý bằng Marumerizer.

Phương pháp nung là không bị giới hạn cụ thể, nhưng từ quan điểm về phân hủy chất phụ gia và ngăn sự lộn xộn về cấu trúc của silica, tồn tại khoảng nhiệt độ nung thích hợp. Nhiệt độ nung tốt hơn là từ 300°C đến 1.000°C, tốt hơn là từ 500°C đến 900°C. Khi nhiệt độ nung nằm trong khoảng này, chất phụ gia được phân hủy hoàn toàn và không gây ảnh hưởng bất lợi đến hiệu suất của chất mang silica. Ngoài ra, diện tích bề mặt riêng của chất mang silica cũng được gia tăng. Quy trình xử lý nung có thể được thực hiện dưới điều kiện oxy hóa hoặc điều kiện không oxy hóa. Ví dụ, quy trình xử lý nung có thể được thực hiện trong môi trường không khí hoặc có thể được thực hiện trong môi trường khí trơ, như khí nitơ. Thời gian xử lý nung là không bị giới hạn cụ thể và có thể được xác định một cách thích hợp theo hình dạng và kích cỡ của phần thân được đúc, loại và lượng chất phụ gia được sử dụng, v.v.

Chất mang silica theo một phương án, trong phép đo sự phân bố kích cỡ lỗ, có các lỗ trung bình với kích cỡ lỗ từ 2 đến 50 nm và các lỗ lớn với kích cỡ lỗ lớn hơn 50 nm và bằng 1.000 nm hoặc nhỏ hơn. Sự có mặt của các lỗ trung bình có thể được xác nhận bằng phương pháp hấp phụ khí (phương pháp BJH). Sự có mặt của các lỗ lớn có thể được xác nhận bằng phương pháp xác định độ xốp bằng thủy ngân xâm nhập. Thông thường, phương pháp xác định độ xốp bằng thủy ngân xâm nhập và phương pháp hấp phụ khí (phương pháp BJH) được sử dụng rộng rãi cho phép đo sự phân bố kích cỡ lỗ của chất xốp, như silica. Theo phân loại lỗ của IUPAC (International Union of Pure và Applied Chemistry- Liên minh quốc tế về Hóa học thuần túy và Hóa học ứng dụng), các lỗ lớn bằng 50 nm hoặc lớn hơn và một phần của các lỗ trung bình bằng 2 nm cho đến nhỏ hơn 50 nm có thể được đo bằng phương pháp xác định độ xốp bằng thủy ngân xâm nhập, và các lỗ trung bình và các lỗ lớn bằng 2 nm hoặc nhỏ hơn có thể được đo bằng phương pháp hấp phụ khí. Nếu chất mang silica có các lỗ lớn với kích cỡ nêu trên thì tốc độ khuếch tán của chất trong lỗ được gia tăng thêm. Việc sử dụng chất mang silica như vậy trong chất xúc tác có thể được kỳ vọng là tăng cường hoạt tính với sự gia tăng tốc độ phản ứng chính và tăng cường tính lựa chọn bằng cách ngăn các phản ứng phụ theo sau của sản phẩm đích. Nếu chất mang silica có các lỗ trung bình có kích cỡ nêu trên cùng với các lỗ lớn thì thành phần được mang có thể được phân tán cao, và hoạt tính xúc tác có thể được kỳ vọng là được cải thiện bằng cách gia tăng các vị trí hoạt hóa phản ứng.

Trong chất mang silica, tỷ lệ phân bố các lỗ tương ứng là không bị giới hạn cụ

thể, và tỷ lệ phân bố kích cỡ lỗ thích hợp có thể được lựa chọn tùy thuộc vào loại phản ứng sử dụng chất mang silica. Tỷ lệ phân bố kích cỡ lỗ có thể được điều chỉnh theo tỷ lệ trộn của silica bốc khói, silica gel và silica keo vào lúc sản xuất chất mang silica, loại và lượng chất phụ gia được sử dụng, nhiệt độ nung, phương pháp đúc, v.v.

Đối với mức phân bố kích cỡ lỗ theo phương pháp xác định độ xốp bằng thủy ngân xâm nhập, độ xốp của các lỗ lớn (giá trị tích hợp của thể tích tất cả các lỗ lớn) của chất mang silica tốt hơn là từ 0,05 đến 0,50 cc/g. Độ xốp của các lỗ lớn của chất mang silica tốt hơn là từ 0,07 đến 0,40 cc/g, tốt hơn nữa là từ 0,10 đến 0,30 cc/g. Nếu độ xốp của các lỗ lớn của chất mang silica là từ 0,05 đến 0,50 cc/g thì cả tốc độ khuếch tán và độ bền của chất mang đều có thể được thỏa mãn.

Diện tích bề mặt riêng theo phương pháp BET (diện tích bề mặt riêng BET) của chất mang silica tốt hơn là từ 200 đến 500 m²/g. Diện tích bề mặt riêng BET của chất mang silica tốt hơn là từ 220 đến 400 m²/g, còn tốt hơn nữa là từ 240 đến 400 m²/g. Nếu diện tích bề mặt riêng BET của chất mang silica là từ 200 đến 500 m²/g thì có thể đạt được tốc độ phản ứng đủ khi chất mang silica được kết hợp vào trong chất xúc tác.

Mật độ khối của chất mang silica tốt hơn là từ 300 đến 700 g/L. Mật độ khối của chất mang silica tốt hơn nữa là từ 400 đến 650 g/L, còn tốt hơn nữa là từ 450 đến 600 g/L. Nếu mật độ khối của chất mang silica là từ 300 đến 700 g/L thì lượng thành phần hoạt tính cần thiết có thể được mang trên chất mang silica và đồng thời có thể duy trì độ bền của chất mang.

Kích cỡ lỗ trung bình của các lỗ trung bình đo bằng phương pháp hấp phụ khí (phương pháp BJH) của chất mang silica tốt hơn là từ 3 đến 16 nm. Kích cỡ lỗ trung bình của các lỗ trung bình đo bằng phương pháp hấp phụ khí (phương pháp BJH) của chất mang silica tốt hơn nữa là từ 4 đến 14 nm, còn tốt hơn nữa là từ 5 đến 12 nm. Nếu kích cỡ lỗ trung bình của các lỗ trung bình đo bằng phương pháp hấp phụ khí (phương pháp BJH) của chất mang silica là từ 3 đến 16 nm thì diện tích bề mặt riêng theo phương pháp BET là giá trị đủ.

Trong bản mô tả sáng chế này, sự phân bố kích cỡ lỗ theo phương pháp hấp phụ khí (phương pháp BJH), sự phân bố kích cỡ lỗ theo phương pháp xác định độ xốp bằng thủy ngân xâm nhập, diện tích bề mặt riêng BET, mật độ khối, và kích cỡ lỗ trung bình của các lỗ trung bình đo bằng phương pháp BJH được đo bằng các phương pháp được mô tả trong các ví dụ thực hiện sáng chế.

Axit dị đa gồm có nguyên tố trung tâm và các nguyên tố xung quanh mà oxy được liên kết vào. Nguyên tố trung tâm thường là silic hoặc phospho, tuy nhiên, có thể

bao gồm một nguyên tố bất kỳ được chọn từ các nguyên tố của các nhóm 1 đến 17 của Bảng tuần hoàn các nguyên tố. Cụ thể là, các nguyên tố này có thể bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, ví dụ các ion đồng (II); các ion berili, kẽm, coban hoặc nicken hóa trị hai; các ion bo, nhôm, gali, sắt, xeri, asen, antimon, phospho, bitmut, crom hoặc rodi hóa trị ba; các ion silic, germani, thiếc, titan, ziriconi, vanadi, lưu huỳnh, telua, mangan, nicken, platin, thori, hafni, xeri hóa trị bốn và các ion đất hiếm khác; các ion phospho, asen, vanadi hoặc antimon hóa trị năm; các ion telua hóa trị sáu; và các ion iot hóa trị bảy. Ngoài ra, các ví dụ cụ thể về nguyên tố xung quanh có thể bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, tungsten, molybden, vanadi, niobi, và tantali.

Axit dị đa như vậy còn được gọi là “ion âm đa oxit (oxoanion)”, “kết cấu kim loại đa oxit (polyoxometallates)” hoặc “cụm oxit kim loại (metal oxit cluster)”. Các cấu tạo của một số trogn số các anion đã biết được đặt tên theo các nhà nghiên cứu nguyên thủy trong lĩnh vực này, như các cấu tạo đã biết là các cấu tạo Keggin, Wells-Dawson và Anderson-Evans-Perloff. Chi tiết được mô tả trong tài liệu “Poly-san no Kagaku (Chemistry of Polyacid)” (do The Chemical Society of Japan biên tập, Quaternary Chemical Review, No. 20, 1993). Axit dị đa thường có trọng lượng phân tử cao, ví dụ, trọng lượng phân tử là từ 700 đến 8.500 và bao gồm không chỉ các phức monome mà còn cả các dime của chúng.

Muối của axit dị đa là không bị giới hạn cụ thể miễn là nó là muối kim loại hoặc muối oni được tạo thành bằng cách thế một phần hoặc toàn bộ các nguyên tử hydro của axit dị đa nêu trên. Cụ thể, các ví dụ của nó có thể bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, các muối kim loại của lithi, natri, kali, xesi, magie, bari, đồng, vàng và gali, và các muối oni, như amoniac.

Axit dị đa có độ tan tương đối cao trong dung môi phân cực, như nước hoặc các dung môi được oxy hóa khác, đặc biệt là khi axit dị đa là axit tự do hoặc muối nhất định mà độ tan có thể được kiểm soát bằng cách chọn ion đối một cách thích hợp.

Các ví dụ về axit dị đa mà được đặc biệt ưu tiên sử dụng làm chất xúc tác theo sáng chế có thể bao gồm:

axit silicotungstic $H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$,

axit phosphotungstic $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$,

axit phosphomolybdic $H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$,

axit silicomolybdic $H_4[SiMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$,

axit silicovanadotungstic $H_{4+n}[SiV_nW_{12-n}O_{40}] \cdot xH_2O$,

axit phosphovanadotungstic $H_{3+n}[PV_nW_{12-n}O_{40}] \cdot xH_2O$,

axit phosphovanadomolypdic $H_{3+n}[PV_nMo_{12-n}O_{40}] \cdot xH_2O$,

axit silicovanadomolypdic $H_{4+n}[SiV_nMo_{12-n}O_{40}] \cdot xH_2O$,

axit silicomolypdotungstic $H_4[SiMo_nW_{12-n}O_{40}] \cdot xH_2O$, và

axit phosphomolypdotungstic $H_3[PMo_nW_{12-n}O_{40}] \cdot xH_2O$,

trong đó n là số nguyên từ 1 đến 11, và x là số nguyên là 1 hoặc lớn hơn.

Axit dị đa tốt hơn là axit silicotungstic, axit phosphotungstic, axit phosphomolypdic, axit silicomolypdic, axit silicovanadotungstic hoặc axit phosphovanadotungstic, tốt hơn nữa là axit silicotungstic, axit phosphotungstic, axit silicovanadotungstic hoặc axit phosphovanadotungstic.

Phương pháp tổng hợp axit dị đa như vậy là không bị giới hạn cụ thể, và phương pháp bất kỳ có thể được sử dụng. Ví dụ, axit dị đa có thể thu được bằng cách gia nhiệt dung dịch nước có tính axit (độ pH: xấp xỉ từ 1 đến 2) chứa muối của axit molypdic hoặc axit tungstic và axit oxy đơn thuần của nguyên tử khác loại hoặc muối của nó. Hợp chất axit dị đa có thể được tách ra, ví dụ, bằng cách kết tinh và tách hợp chất ở dạng muối kim loại từ dung dịch nước axit dị đa được sản xuất. Các ví dụ cụ thể về việc sản xuất axit dị đa được mô tả ở trang 1413 của tài liệu Shin Jikken Kagaku Koza 8, Muki Kagobutsuno Gosei (III) (New Experimental Chemistry Course 8, Synthesis of Inorganic Compounds (III)) (Tái bản lần 3, do The Chemical Society of Japan biên tập, Maruzen công bố, 20 tháng 8 năm 1984), tuy nhiên sáng chế không bị giới hạn ở đó. Cấu tạo của axit dị đa được tổng hợp có thể được xác nhận bằng nhiễu xạ tia X hoặc quy trình đo UV hoặc IR, ngoài phép phân tích hóa học.

Các ví dụ được ưu tiên về muối axit dị đa bao gồm các muối lithi, muối natri, muối kali, muối xesi, muối magies, muối bari, muối đồng, muối vàng, muối gali và muối amoni của các axit dị đa được ưu tiên nêu trên.

Các ví dụ cụ thể về muối axit dị đa có thể bao gồm muối lithi của axit silicotungstic, muối natri của axit silicotungstic, muối xesi của axit silicotungstic, muối đồng của axit silicotungstic, muối vàng của axit silicotungstic, muối gali của axit silicotungstic; muối lithi của axit phosphotungstic, muối natri của axit phosphotungstic, muối xesi của axit phosphotungstic, muối đồng của axit phosphotungstic, muối vàng của axit phosphotungstic, muối gali của axit phosphotungstic; muối lithi của axit phosphomolypdic, muối natri của axit phosphomolypdic, muối xesi của axit phosphomolypdic, muối đồng của axit phosphomolypdic, muối vàng của axit

phosphomolypdic, muối gali của axit phosphomolypdic; muối lithi của axit silicomolypdic, muối natri của axit silicomolypdic, muối xesi của axit silicomolypdic, muối đồng của axit silicomolypdic, muối vàng của axit silicomolypdic, muối gali của axit silicomolypdic; muối lithi của axit silicovanadotungstic, muối natri của axit silicovanadotungstic, muối xesi của axit silicovanadotungstic, muối đồng của axit silicovanadotungstic, muối vàng của axit silicovanadotungstic, muối gali của axit silicovanadotungstic; muối lithi của axit phosphovanadotungstic, muối natri của axit phosphovanadotungstic, muối xesi của axit phosphovanadotungstic, muối đồng của axit phosphovanadotungstic, muối vàng của axit phosphovanadotungstic, muối gali của axit phosphovanadotungstic; muối lithi của axit phosphovanadomolypdic, muối natri của axit phosphovanadomolypdic, muối xesi của axit phosphovanadomolypdic, muối đồng của axit phosphovanadomolypdic, muối vàng của axit phosphovanadomolypdic, muối gali của axit phosphovanadomolypdic; muối lithi của axit silicovanadomolypdic, muối natri của axit silicovanadomolypdic, muối xesi của axit silicovanadomolypdic, muối đồng của axit silicovanadomolypdic, muối vàng của axit silicovanadomolypdic, và muối gali của axit silicovanadomolypdic.

Muối của axit dị đa tốt hơn là muối lithi của axit silicotungstic, muối natri của axit silicotungstic, muối xesi của axit silicotungstic, muối đồng của axit silicotungstic, muối vàng của axit silicotungstic, muối gali của axit silicotungstic; muối lithi của axit phosphotungstic, muối natri của axit phosphotungstic, muối xesi của axit phosphotungstic, muối đồng của axit phosphotungstic, muối vàng của axit phosphotungstic, muối gali của axit phosphotungstic; muối lithi của axit phosphomolypdic, muối natri của axit phosphomolypdic, muối xesi của axit phosphomolypdic, muối đồng của axit phosphomolypdic, muối vàng của axit phosphomolypdic, muối gali của axit phosphomolypdic; muối lithi của axit silicomolypdic, muối natri của axit silicomolypdic, muối xesi của axit silicomolypdic, muối đồng của axit silicomolypdic, muối vàng của axit silicomolypdic, muối gali của axit silicomolypdic; muối lithi của axit silicovanadotungstic, muối natri của axit silicovanadotungstic, muối xesi của axit silicovanadotungstic, muối đồng của axit silicovanadotungstic, muối vàng của axit silicovanadotungstic, muối gali của axit silicovanadotungstic; muối lithi của axit phosphovanadotungstic, muối natri của axit phosphovanadotungstic, muối xesi của axit phosphovanadotungstic, muối đồng của axit phosphovanadotungstic, muối vàng của axit phosphovanadotungstic, hoặc muối gali của axit phosphovanadotungstic.

Muối của axit dị đa tốt hơn là muối lithi của axit silicotungstic, muối natri của

axit silicotungstic, muối xesi của axit silicotungstic, muối đồng của axit silicotungstic, muối vàng của axit silicotungstic, muối gali của axit silicotungstic; muối lithi của axit phosphotungstic, muối natri của axit phosphotungstic, muối xesi của axit phosphotungstic, muối đồng của axit phosphotungstic, muối vàng của axit phosphotungstic, muối gali của axit phosphotungstic; muối lithi của axit silicovanadotungstic, muối natri của axit silicovanadotungstic, muối xesi của axit silicovanadotungstic, muối đồng của axit silicovanadotungstic, muối vàng của axit silicovanadotungstic, muối gali của axit silicovanadotungstic; muối lithi của axit phosphovanadotungstic, muối natri của axit phosphovanadotungstic, muối xesi của axit phosphovanadotungstic, muối đồng của axit phosphovanadotungstic, muối vàng của axit phosphovanadotungstic, hoặc muối gali của axit phosphovanadotungstic.

Đối với muối của axit dị đa, sử dụng muối lithi của axit silicotungstic hoặc muối xesi của axit phosphotungstic là còn tốt hơn nữa.

Chất mang silica được mô tả trên đây được sử dụng làm chất mang.

Chất mang có thể có hình dạng bất kỳ, và hình dạng của chất mang là không bị giới hạn cụ thể. Chất mang có thể có, ví dụ, dạng bột, hình cầu, hoặc hình viên và tốt hơn là có hình cầu hoặc hình viên. Đường kính hạt của chất mang là không bị giới hạn cụ thể. Đường kính hạt của chất mang thay đổi phụ thuộc vào dạng phản ứng, tuy nhiên trong trường hợp sử dụng trong hệ thống đệm cố định, đường kính hạt tốt hơn là từ 2mm đến 10mm, tốt hơn nữa là từ 3mm đến 7mm.

Phương pháp mang axit dị đa hoặc muối của nó trên chất mang là không bị giới hạn cụ thể. Thông thường, phương pháp này có thể được thực hiện bằng cách cho chất mang hấp thụ dung dịch hoặc huyền phù thu được bằng cách hòa tan hoặc tạo huyền phù axit dị đa hoặc muối của nó trong dung môi, và làm bay hơi dung môi này.

Phương pháp mang muối của axit dị đa trên chất mang bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, phương pháp mang axit dị đa trên chất mang và sau đó mang chất thô của nguyên tố tạo thành muối, phương pháp mang axit dị đa và chất thô của nguyên tố tạo thành muối cùng trên chất mang, phương pháp mang muối của axit dị đa đã điều chế trước đó trên chất mang, và phương pháp mang chất thô của nguyên tố tạo thành muối trên chất mang và sau đó mang axit dị đa. Trong tất cả các phương pháp nêu trên, axit dị đa, muối của nó, và chất thô của nguyên tố tạo thành muối có thể được hòa tan hoặc tạo huyền phù trong dung môi thích hợp và được mang trên chất mang. Dung môi này có thể là đủ nếu nó có thể hòa tan hoặc tạo huyền phù axit dị đa, muối của nó, hoặc chất thô của nguyên tố tạo thành muối, và nước, dung môi hữu cơ hoặc hỗn hợp của chúng

có thể được sử dụng. Tốt hơn là nước, rượu, hoặc hỗn hợp của chúng được sử dụng.

Việc mang axit dị đa hoặc muối của nó trên chất mang có thể được điều chỉnh, cụ thể là, ví dụ, bằng cách hòa tan axit dị đa hoặc muối của nó trong nước cất, v.v. với lượng tương đương với thể tích lỏng của nước được hấp thụ bởi chất mang, và tẩm chất mang bằng dung dịch này. Theo một phương án khác, lượng axit dị đa hoặc muối của nó được mang trên chất mang cũng có thể được điều chỉnh bằng cách tẩm chất mang trong khi dịch chuyển chất mang nhẹ nhàng với lượng dư dung dịch chứa axit dị đa hoặc muối của nó và sau đó thực hiện lọc để loại bỏ axit dị đa dư hoặc muối của nó. Thể tích của dung dịch hoặc huyền phù thay đổi tùy thuộc vào chất mang, phương pháp mang, v.v., được sử dụng. Chất mang được tẩm axit dị đa hoặc muối của nó được đặt trong lò nung trong vài giờ để làm bay hơi dung môi, và nhờ đó có thể thu được chất xúc tác axit rắn được mang trên chất mang. Phương pháp làm khô là không bị giới hạn cụ thể, và các phương pháp, như hệ thống băng chuyền hoặc cố định có thể được sử dụng.

Đối với lượng axit dị đa hoặc muối của nó được mang trên chất mang, tổng khối lượng của axit dị đa hoặc muối của nó tốt hơn là từ 10 đến 150 phần khối lượng, tốt hơn nữa là từ 30 đến 100 phần khối lượng, trên 100 phần khối lượng của chất mang.

Sản xuất axit carboxylic béo

Theo sáng chế, este của axit carboxylic béo có thể thu được bằng cách cho axit carboxylic béo có từ 1 đến 5 nguyên tử cacbon phản ứng với olefin có từ 2 đến 4 nguyên tử cacbon trong pha khí bằng cách sử dụng axit dị đa hoặc muối của nó làm chất xúc tác axit rắn. Từ quan điểm về loại bỏ nhiệt phản ứng, axit carboxylic béo và olefin tốt hơn là được pha loãng với khí trơ, như khí nitơ. Cụ thể là khí chứa, ở dạng chất thô, axit carboxylic béo có từ 1 đến 5 nguyên tử cacbon và olefin có từ 2 đến 4 nguyên tử cacbon được chảy qua bình được nạp chất xúc tác axit rắn để tiếp xúc với chất xúc tác axit rắn, và nhờ đó các chất này có thể được phản ứng. Từ quan điểm về duy trì hoạt tính xúc tác, tốt hơn là thêm lượng nhỏ nước vào chất thô chứa khí, và theo một phương án, phản ứng được thực hiện với sự có mặt của hơi nước. Tuy nhiên, nếu lượng nước được thêm vào quá lớn thì sự tạo thành các sản phẩm phụ, như rượu và ete, có thể được gia tăng. Lượng nước được thêm vào tốt hơn là từ 0,5% mol đến 15% mol, tốt hơn là từ 2% mol đến 8% mol, tính theo tỷ lệ mol của nước so với tổng axit carboxylic béo có từ 1 đến 5 nguyên tử cacbon, olefin có từ 2 đến 4 nguyên tử cacbon, và nước.

Axit carboxylic béo có từ 1 đến 5 nguyên tử cacbon có thể bao gồm axit focmic, axit axetic, axit propionic, axit valeric, axit metacrylic, và axit crotonic. Axit axetic được ưu tiên xem xét về, ví dụ sự dễ dàng sẵn có các chất thô và sự hữu ích về mặt công

nghiệp của este của axit carboxylic được sản xuất.

Olefin có từ 2 đến 4 nguyên tử cacbon có thể bao gồm etylen, propylen, 1-buten, 2-buten, và isobuten. Etylen và propylen được ưu tiên xem xét về, ví dụ sự dễ dàng sẵn có các chất thô và sự hữu ích về mặt công nghiệp của este của axit carboxylic được sản xuất.

Tỷ lệ sử dụng giữa olefin có từ 2 đến 4 nguyên tử cacbon và axit carboxylic béo có từ 1 đến 5 nguyên tử cacbon làm các chất thô là không bị giới hạn cụ thể, tuy nhiên đối với tỷ lệ mol giữa olefin và axit carboxylic béo, tốt hơn là olefin: axit carboxylic béo = từ 1:1 đến 40:1, tốt hơn nữa là từ 3:1 đến 20:1, còn tốt hơn nữa là từ 5:1 đến 15:1.

Các điều kiện phản ứng được ưu tiên, như nhiệt độ và áp suất, trong phương pháp sản xuất theo sáng chế thay đổi theo loại axit carboxylic béo và olefin được sử dụng làm chất thô. Kết hợp các điều kiện phản ứng, như nhiệt độ và áp suất, tốt hơn là trong khoảng mà chất thô có thể giữ trạng thái khí và phản ứng diễn ra đủ. Thông thường, nhiệt độ phản ứng tốt hơn là từ 50°C đến 300°C, tốt hơn là từ 140°C đến 250°C, và áp suất phản ứng tốt hơn là từ 0 PaG đến 3 MPaG (áp suất áp kế), tốt hơn là từ 0,1 MPaG đến 2 MPaG (áp suất áp kế). Theo một phương án, nhiệt độ phản ứng là từ 50 đến 300°C, và áp suất phản ứng là từ 0,1 đến 2,0 MPaG.

SV (tốc độ thể tích dòng khí theo giờ) của chất thô chứa khí là không bị giới hạn cụ thể, tuy nhiên nếu nó là quá lớn thì các chất thô đi qua bước phản ứng không diễn ra đủ, và mặt khác, nếu nó là quá nhỏ thì có thể có vấn đề, ví dụ sự giảm hiệu suất. SV (thể tích của chất thô đi qua trong 1 giờ trên mỗi L chất xúc tác ($L/L \cdot h = h^{-1}$)) tốt hơn là từ 500 h^{-1} đến 20.000 h^{-1} , tốt hơn nữa là từ 1.000 h^{-1} đến 10.000 h^{-1} .

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sau đây, sáng chế được mô tả thêm bằng cách tham khảo các ví dụ và các ví dụ so sánh, tuy nhiên sáng chế không bị giới hạn ở các ví dụ sau đây.

1. Sản xuất chất mang silica

Silica bốc khói, silica gel, silica keo, và, nếu muốn, nước và/hoặc các chất phụ gia được cho vào thiết bị ngào trộn và được ngào trộn để điều chế sản phẩm được ngào trộn. Tiếp theo, sản phẩm được ngào trộn được nạp vào thiết bị đúc ép đùn có kèm khuôn được bố trí ở đầu của lỗ tròn với kích cỡ mong muốn. Ngoài ra, chất trung gian được ép đùn từ thiết bị đúc ép đùn được cắt bằng máy cắt thành kích cỡ mong muốn để thu được phần thân đúc hình trụ trước khi nung. Phần thân được đúc trước khi nung được xử lý bằng thiết bị Marumerizer, sau đó được làm khô sơ bộ, và ngoài ra còn được cho xử lý

nung ở nhiệt độ từ 700°C đến 900°C trong áp suất khí quyển để thu được chất mang silica. Các điều kiện chi tiết được mô tả trong mỗi ví dụ sản xuất.

2. Đo mật độ khối của chất mang silica

Chất mang silica được nạp theo vài mẻ vào ống đo làm bằng thủy tinh mà đã được trừ bì và đồng thời, ống đo chứa chất mang hoặc chất xúc tác (kim loại xúc tác, v.v. được mang trên chất mang) này được gõ nhẹ mỗi lần nạp. Chất mang được nạp cho đến khi đạt đúng đến thể tích theo hệ mét của ống đo. Tiếp theo, trọng lượng của ống đo ở trạng thái mà chất mang được chứa trong đó được đo, và mật độ khối của chất mang được xác định bằng bì và thể tích của ống đo.

3. Đo diện tích bề mặt riêng BET của chất mang silica

Diện tích bề mặt riêng BET tính theo sự hấp thụ khí nitơ của chất mang silica hoặc chất xúc tác được đo bằng cách sử dụng hệ thống hấp thụ khí (ASAP 2020) do Shimadzu Corporation sản xuất. Ngoài ra, sự phân bố kích cỡ lỗ của chất mang silica theo phương pháp BJH được đo, và kích cỡ lỗ trung bình của các lỗ trung bình được đo.

4. Đo mức phân bố kích cỡ lỗ theo phương pháp xác định độ xốp bằng thủy ngân xâm nhập của chất mang silica

Mức phân bố kích cỡ lỗ của chất mang silica theo phương pháp xác định độ xốp bằng thủy ngân xâm nhập được đo sử dụng Autopore IV9500 do Shimadzu Corporation sản xuất. Ngoài ra, theo mức phân bố kích cỡ lỗ, độ xốp tối đa (cc/g) có nguồn gốc từ các lỗ lớn từ 30 đến 300 nm được đo.

5. Chất thô silica

Chất thô silica đã sử dụng được thể hiện ở bảng 1.

Bảng 1

	Số	Diện tích bề mặt riêng (m ² /g)	Kích cỡ lỗ trung bình (nm)	Đường kính hạt trung bình (μm)	Độ tinh khiết (%)
Silica bốc hơi	F-1	380	không có lỗ	0,007	99,9
	F-2	200	không có lỗ	0,012	99,9
Gel silica	S-1	500	6	5	99,9
	S-2	360	8	5	99,9
	S-3	300	10	5	99,9
	S-4	850	5	5	99,9
Silica keo ^{*)}	C-1	-	-	0,012	-

*) Hàm lượng rắn: 20% khối lượng

Ví dụ sản xuất 1

25 phần khối lượng silica bốc khói F-1, 75 phần khối lượng silica gel S-1, và 45 phần khối lượng (9 phần khối lượng ở dạng hàm lượng rắn) silica keo C-1 được ngào trộn trong thiết bị ngào trộn, và trong khi quan sát tình trạng của sản phẩm được ngào trộn, lượng thích hợp nước và các chất phụ gia (metyl xenluloza: SM-4000 do Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. sản xuất, 10 phần khối lượng; chất kết dính trên cơ sở nhựa: Serander (nhãn hiệu) YB-132A do Yuken Industry Co., Ltd. sản xuất, 5 phần khối lượng) được thêm vào. Hỗn hợp này được ngào trộn thêm để thu được sản phẩm được ngào trộn. Sau đó, sản phẩm được ngào trộn sau đó được nạp vào trong thiết bị đúc ép đùn đi kèm khuôn mà trên đó được bố trí lỗ tròn 6mmφ và bằng cách ép đùn sản phẩm được ngào trộn, quá trình đúc ép đùn được thực hiện trong khi cắt chất trung gian ép đùn bằng máy cắt sao cho độ dài của nó bằng đường kính của lỗ tròn. Phần thân đúc tạo thành trước khi nung được tạo thành dạng hình cầu bằng thiết bị Marumerizer (nhãn hiệu), sau đó được làm khô ở nhiệt độ 70°C trong 24 giờ hoặc lâu hơn, hơn nữa được nung ở khoảng 820°C trong áp suất khí quyển, và được làm mát để thu được chất mang silica A. Các kết quả đo diện tích bề mặt riêng BET, kích cỡ lỗ trung bình đo bằng phương pháp BJH, mật độ khối, v.v. của chất mang silica A thu được được thể hiện ở bảng 2. Ngoài ra, Fig.1 thể hiện mức phân bố kích cỡ lỗ theo phương pháp BJH của chất mang silica A, và Fig.2 thể hiện các kết quả đo mức phân bố kích cỡ lỗ theo phương pháp xác định độ xốp bằng thủy ngân xâm nhập.

Các ví dụ sản xuất 2 đến 11

Các chất mang silica B đến K thu được theo cùng cách thức như trong ví dụ sản xuất 1, ngoại trừ loại và lượng silica bốc khói, silica gel và silica keo và nhiệt độ nung được thay đổi như được thể hiện ở bảng 2. Tuy nhiên, trong các ví dụ sản xuất từ 4 đến 11, khuôn mà trên đó được bố trí lỗ tròn 3mmφ được sử dụng. Các kết quả đo diện tích bề mặt riêng BET, kích cỡ lỗ trung bình đo bằng phương pháp BJH, mật độ khối, v.v., của mỗi chất mang silica thu được được thể hiện ở bảng 2. Ngoài ra, Fig.2 thể hiện các kết quả đo mức phân bố kích cỡ lỗ theo phương pháp xác định độ xốp bằng thủy ngân xâm nhập của các chất mang silica B và C.

Ví dụ sản xuất so sánh 1

Việc sản xuất chất mang silica ở ví dụ sản xuất so sánh 1 được thử nghiệm theo cùng cách thức như trong ví dụ 1, ngoại trừ việc sử dụng silica keo, tuy nhiên không thu được phần thân đã đúc có thể sử dụng làm chất mang.

Ví dụ sản xuất so sánh 2

Việc sản xuất chất mang silica ở ví dụ sản xuất so sánh 2 được thử nghiệm theo cùng cách thức như trong ví dụ 1, ngoại trừ việc sử dụng silica bốc khói, tuy nhiên không thu được phân thân đã đúc có thể sử dụng làm chất mang.

Ví dụ sản xuất so sánh 3

Việc sản xuất chất mang silica ở ví dụ sản xuất so sánh 3 được thử nghiệm theo cùng cách thức như trong ví dụ 1, ngoại trừ việc sử dụng silica gel, tuy nhiên không thu được phân thân đã đúc có thể sử dụng làm chất mang.

Ví dụ chất mang so sánh 4

Các kết quả đo diện tích bề mặt riêng BET, kích cỡ lỗ trung bình đo bằng phương pháp BJH, mật độ khối, v.v. của chất mang silica KA-160 (chất mang silica P) có bán sẵn trên thị trường do Clariant Catalyst Corporation sản xuất, mà là silica gel có nguồn gốc từ sản phẩm tự nhiên, được thể hiện ở bảng 3. Ngoài ra, Fig.1 thể hiện sự phân bố kích cỡ lỗ theo phương pháp BJH của chất mang silica P, và Fig.2 thể hiện các kết quả đo sự phân bố kích cỡ lỗ theo phương pháp xác định độ xốp bằng thủy ngân xâm nhập.

Ví dụ chất mang so sánh 5

Các kết quả đo diện tích bề mặt riêng BET, kích cỡ lỗ trung bình đo bằng phương pháp BJH, mật độ khối, v.v. của chất mang silica CARiACT Q-15 (chất mang silica Q) do Fuji Silysia Chemical Ltd. sản xuất, mà là silica gel có bán sẵn trên thị trường, được thể hiện ở bảng 3. Ngoài ra, Fig.1 thể hiện sự phân bố kích cỡ lỗ theo phương pháp BJH của chất mang silica Q, và Fig.2 thể hiện các kết quả đo sự phân bố kích cỡ lỗ theo phương pháp xác định độ xốp bằng thủy ngân xâm nhập.

Ví dụ chất mang so sánh 6

Các kết quả đo diện tích bề mặt riêng BET, kích cỡ lỗ trung bình đo bằng phương pháp BJH, mật độ khối, v.v. của chất mang silica CARiACT Q-30 (chất mang silica R) do Fuji Silysia Chemical Ltd. sản xuất, mà là silica gel có bán sẵn trên thị trường, được thể hiện ở bảng 3. Ngoài ra, Fig.1 thể hiện các kết quả đo của sự phân bố kích cỡ lỗ theo phương pháp BJH của chất mang silica R.

Ví dụ chất mang so sánh 7

Các kết quả đo diện tích bề mặt riêng BET, kích cỡ lỗ trung bình đo bằng phương pháp BJH, mật độ khối, v.v. của chất mang silica CARiACT Q-10 (chất mang silica S) do Fuji Silysia Chemical Ltd. sản xuất, mà là silica gel có bán sẵn trên thị trường, được thể hiện ở bảng 3.

Ví dụ chất mang so sánh 8

Các kết quả đo diện tích bề mặt riêng BET, kích cỡ lỗ trung bình đo bằng phương pháp BJH, mật độ khối, v.v. của chất mang silica CARiACT Q-6 (chất mang silica T) do Fuji Silysia Chemical Ltd. sản xuất, mà là silica gel có bán sẵn trên thị trường, được thể hiện ở bảng 3.

Bảng 2

Chất mang silica	Đường kính hạt (mm)	Silica bốc khói		Gel silica		Silica keo			Nhiệt độ nung (°C)	Diện tích bề mặt riêng BET (m ² /g)	Kích cỡ lỗ trung bình bằng phương pháp BJH (nm)	Mật độ khối (g/L)	Có hoặc không có lỗ trung bình	Có/ Không có lỗ lớn	Thể tích lỗ của lỗ lớn (cc/g)
		Loại	Lượng trộn	Loại	Lượng trộn	Loại	Lượng trộn (hàm lượng rắn)	% khối lượng							
A	6	F-1	25	22,9	S-1	75	68,8	C-1	9	8,3	820	548	có mặt	có mặt	0,15
B	6	F-1	25	22,9	S-2	75	68,8	C-1	9	8,3	820	438	có mặt	có mặt	0,22
C	6	F-1	25	22,9	S-3	75	68,8	C-1	9	8,3	820	386	có mặt	có mặt	0,22
D	3	F-1	25	22,9	S-2	75	68,8	C-1	9	8,3	820	439	có mặt	có mặt	0,25
E	3	F-1	25	22,9	S-1	75	68,8	C-1	9	8,3	820	567	có mặt	có mặt	0,16
F	3	F-1	10	9,2	S-1	90	82,6	C-1	9	8,3	820	619	có mặt	có mặt	0,16
G	3	F-1	40	36,7	S-1	60	55,0	C-1	9	8,3	820	551	có mặt	có mặt	0,15
H	3	F-2	25	22,9	S-1	75	68,8	C-1	9	8,3	820	593	có mặt	có mặt	0,11
I	3	F-1	25	22,9	S-1	75	68,8	C-1	9	8,3	750	507	có mặt	có mặt	0,19
J	3	F-1	25	22,9	S-1	75	68,8	C-1	9	8,3	700	481	có mặt	có mặt	0,20
K	3	F-1	25	22,9	S-4	75	68,8	C-1	9	8,3	820	686	có mặt	có mặt	0,15
L	6	F-1	25	25,0	S-1	75	75,0	-	0	0,0	820		không thể đúc và không thể sử dụng làm chất mang		
M	6	-	0	0,0	S-1	75	89,3	C-1	9	10,7	820				
N	6	F-1	25	73,5	-	0	0,0	C-1	9	26,5	820				

Bảng 3

Số	Chất mang silica	Tên sản phẩm	Nhà cung cấp	Diện tích bề mặt riêng BET (m ² /g)	Kích cỡ lỗ trung bình đo bằng phương pháp BJH (nm)	Mật độ khối (g/L)	Có hoặc không có lỗ trung bình	Có hoặc không có lỗ lớn	Thể tích lỗ của lỗ lớn (cc/g)
Ví dụ chất mang 4 so sánh 4	P	KA-160	Clariant Catalyst Corporation	151	10,8	579	có mặt	không có mặt	(0,19)
Ví dụ chất mang 5 so sánh 5	Q	CARiACT Q-15	Fuji Silysia Chemical Ltd.	183	22,4	430	có mặt	không có mặt	0,02
Ví dụ chất mang 6 so sánh 6	R	CARiACT Q-30	Fuji Silysia Chemical Ltd.	105	33,6	435	không có mặt	không có mặt	0,03
Ví dụ chất mang 7 so sánh 7	S	CARiACT Q-10	Fuji Silysia Chemical Ltd.	305	11,5	423	có mặt	không có mặt	0,02
Ví dụ chất mang 8 so sánh 8	T	CARiACT Q-6	Fuji Silysia Chemical Ltd.	379	5,2	623	có mặt	không có mặt	0,01

Rõ ràng từ các Fig.1 và 2, trong chất mang silica A ở ví dụ sản xuất 1, có mặt các lỗ trung bình có đỉnh khoảng 4,5 nm và các lỗ lớn có đỉnh khoảng 90 nm, và độ xốp của các lỗ lớn là 0,15 cc/g. Mặt khác, trong các chất mang silica P và Q ở các ví dụ chất mang so sánh 4 và 5, đỉnh tương ứng với các lỗ lớn không được quan sát thấy từ Fig.2.

Các giá trị được tính bằng cách kết hợp các thể tích lỗ của các lỗ lớn trong khoảng lớn hơn 50 nm và nhỏ hơn hoặc bằng 1.000 nm từ mức phân bố kích cỡ lỗ theo phương pháp xác định độ xốp bằng thủy ngân xâm nhập được thể hiện trong các bảng 2 và 3. Trong tất cả các chất mang silica A đến K của các ví dụ sản xuất, độ xốp của các lỗ lớn là 0,10 cc/g hoặc lớn hơn, tuy nhiên trong các chất mang silica Q, S và T của các ví dụ chất mang so sánh 5, 7 và 8, độ xốp của các lỗ lớn chỉ nhỏ hơn 0,02 cc/g, và các lỗ lớn là không có mặt. Hơn nữa, chất mang silica P ở ví dụ chất mang so sánh 4 được tính là có độ xốp của các lỗ lớn là 0,19 cc/g, tuy nhiên do không quan sát thấy các đỉnh rõ ràng của các lỗ lớn trong Fig.2, về cơ bản là không có mặt các lỗ lớn.

Đánh giá hiệu suất xúc tác

Các chất xúc tác trong đó axit dị đa được mang trên các chất mang silica A đến C và E đến H ở các ví dụ sản xuất 1 đến 3 và 5 đến 8 và các chất mang silica P, Q, S và T ở các ví dụ chất mang so sánh 4, 5, 7 và 8 được điều chế theo các quy trình sau đây và được đánh giá hiệu suất xúc tác bằng cách sử dụng chất xúc tác trong phản ứng sản xuất etyl axetat từ etylen và axit axetic.

Điều chế chất xúc tác A

40,7g axit silicotungstic $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ loại Keggin có bán sẵn trên thị trường (do Nippon Inorganic Colour & Chemical Co., Ltd. sản xuất) được hòa tan trong 34,1mL nước cất. Dung dịch thu được sau đó được thêm vào 100mL (54,8g) chất mang silica A và khuấy đều để tẩm chất mang. Chất mang được tẩm dung dịch này được chuyển vào đĩa sứ, được làm khô bằng không khí trong 1 giờ và sau đó được làm khô trong 5 giờ bằng thiết bị sấy được điều chỉnh đến 130°C để thu được chất xúc tác A.

Điều chế các chất xúc tác B, C và E đến H và các chất xúc tác so sánh P, Q, S và T

Mỗi chất xúc tác thu được theo cùng cách thức như trong điều chế chất xúc tác A, ngoại trừ việc bất kỳ một trong các chất mang silica B, C và E đến H và các chất mang silica P, Q, S và T được sử dụng thay cho chất mang silica A.

Diện tích bề mặt riêng xúc tác

Diện tích bề mặt riêng xúc tác của mỗi chất xúc tác A đến C và E đến H và các chất xúc tác so sánh P, Q, S và T được đo là diện tích bề mặt riêng BET trên cơ sở hấp

thụ khí nitơ bằng cách sử dụng hệ thống hấp thụ khí (ASAP 2020) do Shimadzu Corporation sản xuất.

Các ví dụ 1 đến 7 và các ví dụ so sánh 1 đến 3: Sản xuất etyl axetat

Bình chịu áp hình trụ SUS316L có bán kính 25mm được nạp 40mL mỗi chất xúc tác thu được nêu trên và sau khi áp suất được tăng đến 0,75 MPaG, nhiệt độ được làm tăng đến 155°C. Thực hiện xử lý trước trong 30 phút dưới các điều kiện của khí nitơ/axit axetic (khí)/hơi nước = 85,5% mol/10,0% mol/4,5% mol, và SV (thể tích của chất thô đi qua trong 1 giờ mỗi L chất xúc tác ($L/L \cdot h = h^{-1}$)) = 1.500 h^{-1} và sau đó, phản ứng được thực hiện trong 5 giờ dưới các điều kiện của etylen (khí)/khí nitơ/axit axetic (khí)/hơi nước = 78,5% mol/7,0% mol/10,0% mol/4,5% mol và SV = 1.500 h^{-1} . Phản ứng được thực hiện bằng cách điều chỉnh nhiệt độ phản ứng sao cho ngoài các phản ứng được tạo thành bằng cách chia lớp chất xúc tác thành mười phần, phần có nhiệt độ phản ứng cao nhất là ở 165,0°C. Khí đi qua trong khoảng thời gian giữa 3 giờ và 5 giờ sau khi bắt đầu phản ứng được thu hồi hoàn toàn bằng cách gom nó dưới điều kiện làm mát bằng nước đá trong thời gian định trước (sau đây được gọi là “phần ngưng tụ”) và được phân tích. Ngoài ra, liên quan đến khí chưa ngưng tụ còn lại mà không được ngưng tụ (sau đây còn được gọi là “khí chưa ngưng tụ”), tốc độ dòng khí được đo đồng thời với tốc độ dòng của phần ngưng tụ, và phần 100mL của nó được lấy ra và phân tích. Các kết quả thu được được thể hiện ở bảng 4.

Phương pháp phân tích phần ngưng tụ

Thực hiện quá trình phân tích sử dụng phương pháp chuẩn nội dưới các điều kiện sau đây, trong đó dung dịch phân tích được điều chế bằng cách thêm 1mL 1,4-dioxan làm chất chuẩn nội vào 10mL dung dịch phản ứng và phần 0,2μL của nó được tiêm.

Phép sắc ký khí: GC-14A do Shimadzu Corporation sản xuất

Cột: cột mao quản TC-WAX (chiều dài: 30M, đường kính trong: 0,25mm, độ dày màng: 0,5μm)

Khí mang: nitơ (tỷ lệ chia: 36, lưu lượng cột: 1,2mL/phút)

Các điều kiện nhiệt độ: Bộ phận dò và buồng hóa hơi được thiết đặt ở nhiệt độ 200°C, và nhiệt độ cột được giữ ở nhiệt độ 40°C trong 7 phút từ lúc bắt đầu phân tích, sau đó được nâng lên đến 200°C ở mức tăng nhiệt độ 10°C/phút, và giữ ở 200°C trong 5 phút.

Bộ phận dò: FID (áp suất H_2 : 49 kPa, áp suất khí quyển: 98 kPa)

Phương pháp phân tích khí chưa ngưng tụ

Thực hiện phân tích sử dụng phương pháp đường cong định cỡ tuyệt đối dưới các điều kiện sau đây, trong đó 100mL khí chưa ngưng tụ được lấy làm mẫu và toàn bộ lượng của nó được rót vào dụng cụ lấy mẫu khí 1mL được trang bị kèm máy sắc ký khí.

1. Diethyl ete, etyl axetat, và etanol

Sắc ký khí: 7890A do Agilent Technologies sản xuất

Cột: Agilent J&W GC cột DB-624

Khí mang: He (lưu lượng: 1,7mL/phút)

Các điều kiện nhiệt độ: Bộ phận dò và buồng hóa hơi được thiết đặt ở nhiệt độ 230°C, và nhiệt độ cột được giữ ở nhiệt độ 40°C trong 3 phút từ lúc bắt đầu phân tích và sau đó được nâng lên đến 200°C ở mức 20°C/phút.

Bộ phận dò: FID (H₂: 40mL/phút, áp suất khí quyển: 400mL/phút)

2. Etylen

Sắc ký khí: 7890A do Agilent Technologies sản xuất

Cột: SHIMADZU GC GasPro (30m), Agilent J&W GC cột HP-1

Khí mang: He (lưu lượng: 2,7mL/phút)

Các điều kiện nhiệt độ: Bộ phận dò và buồng hóa hơi được thiết đặt ở nhiệt độ 230°C, và nhiệt độ cột được giữ ở nhiệt độ 40°C trong 3 phút từ lúc bắt đầu phân tích và sau đó được nâng lên đến 200°C ở mức 20°C/phút.

Bộ phận dò: FID (H₂: 40mL/phút, áp suất khí quyển: 400mL/phút)

3. Nitơ

Sắc ký khí: 7890A do Agilent Technologies sản xuất

Cột: HayesepQ G3591-80004

Khí mang: He (lưu lượng: 60 psi)

Các điều kiện nhiệt độ: Bộ phận dò và buồng hóa hơi được thiết đặt ở nhiệt độ 230°C, và nhiệt độ cột được giữ ở nhiệt độ 40°C trong 3 phút từ lúc bắt đầu phân tích và sau đó được nâng lên đến 200°C ở mức 20°C/phút.

Bộ phận dò: TCD (He: 45mL/phút, áp suất khí quyển: 2mL/phút)

Bảng 4

Số	Ví dụ								Ví dụ so sánh			
	1	2	3	5	6	7	8	4	5	7	8	
Chất xúc tác	A	B	C	E	F	G	H	P	Q	S	T	
Chất mang silica	A	B	C	E	F	G	H	P	Q	S	T	
EtOAc ²⁾ STY ¹⁾ (g/h·L)	347,2	318,2	260,8	337,7	340,5	345,1	347,2	213,8	237,3	290,7	316,8	
DEE ³⁾ STY ¹⁾ (g/h·L)	17,3	12,1	6,3	10,7	11,4	11,2	12,1	3,3	2,3	6,7	9,5	
EtOH ⁴⁾ STY ¹⁾ (g/h·L)	8,9	7,9	6,2	8,5	8,6	8,7	8,8	4,1	4,6	5,8	7,6	
Độ lựa chọn EtOAc (%)	85,3	87,5	91,0	88,7	88,3	88,5	88,0	92,5	94,1	91,4	89,1	
Độ lựa chọn DEE (%)	10,1	7,9	4,9	6,7	7,0	6,8	7,3	3,4	2,1	4,3	6,3	
Độ lựa chọn EtOH (%)	4,2	4,1	3,8	4,2	4,2	4,2	4,2	3,4	3,5	4,0	4,1	
Diện tích bề mặt riêng xúc tác (m ² /mL)	148,1	120,9	98,3	143,3	159,9	138,7	147,3	79,4	92,0	130,4	213,3	

1) Hiệu suất không gian-thời gian, 2) etyl axetat, 3) diethyl ete, và 4) etanol.

Đã biết là có sự tương quan chung giữa diện tích bề mặt riêng và hoạt tính của chất xúc tác. Fig.3 thể hiện bằng đồ thị mối quan hệ giữa diện tích bề mặt riêng và hoạt tính phản ứng (STY của etyl axetat) của các chất xúc tác B, C và E đến H và các chất xúc tác so sánh P, Q, S và T. Như được thấy từ Fig.3, mức phân bố kích cỡ lỗ đặc trưng của chất xúc tác được mang trên chất mang silica ở các ví dụ cho thấy rằng chất xúc tác thể hiện hoạt tính cao hơn với cùng diện tích bề mặt riêng khi so sánh với chất xúc tác sử dụng chất mang silica có bán sẵn trên thị trường (các chất mang silica P, Q, S và T).

Ngoài ra, quan sát thấy trong các ví dụ 1 và 2 và các ví dụ 4 đến 7 trong đó chất mang silica đồng thời có độ xốp lớn của các lỗ lớn và diện tích bề mặt riêng BET lớn, chất xúc tác này thể hiện hoạt tính cao hơn khi so sánh với chất xúc tác sử dụng chất mang silica có bán sẵn trên thị trường (các chất mang silica P, Q, S và T).

Khả năng áp dụng công nghiệp

Sáng chế cải thiện hiệu quả sản xuất este của axit carboxylic béo, như etyl axetat, và hữu ích trong công nghiệp.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất este của axit carboxylic béo bao gồm các bước:

1) ngào trộn silica bốc khói thu được bằng phương pháp đốt, silica gel thu được bằng phương pháp gel hóa, và silica keo thu được bằng phương pháp sol-gel hoặc phương pháp thủy tinh lỏng, đúc sản phẩm đã ngào trộn thu được, và nung phần thân đúc tạo thành để thu được chất mang silica;

2) mang axit dị đa hoặc muối của nó trên chất mang silica để thu được chất xúc tác axit rắn; và

3) cho axit carboxylic béo có từ 1 đến 5 nguyên tử cacbon phản ứng với olefin có từ 2 đến 4 nguyên tử cacbon trong pha khí bằng cách sử dụng chất xúc tác axit rắn.

2. Phương pháp sản xuất este của axit carboxylic béo theo điểm 1, trong đó, trong bước 1), lượng phối trộn của silica bốc khói là từ 4,0 đến 52,6 % khối lượng, lượng phối trộn của silica gel là từ 33,3 đến 90,0 % khối lượng, và lượng phối trộn của hàm lượng rắn của silica keo là từ 3,4 đến 40,0 % khối lượng, với điều kiện tổng lượng silica bốc khói, silica gel, và hàm lượng rắn của silica keo là 100 % khối lượng.

3. Phương pháp sản xuất este của axit carboxylic béo theo điểm 1, trong đó nhiệt độ nung ở bước 1) là từ 300 đến 1.000°C.

4. Phương pháp sản xuất este của axit carboxylic béo theo điểm 1, trong đó chất mang silica thu được ở bước 1) có, theo phép đo mức phân bố kích cỡ lỗ, các lỗ trung bình với kích cỡ lỗ từ 2 đến 50 nm và các lỗ lớn với kích cỡ lỗ lớn hơn 50 nm và bằng hoặc nhỏ hơn 1.000 nm.

5. Phương pháp sản xuất este của axit carboxylic béo theo điểm 1, trong đó trong sự phân bố kích cỡ lỗ theo phương pháp xác định độ xốp bằng thủy ngân xâm nhập, độ xốp của các lỗ lớn của chất mang silica là từ 0,05 đến 0,50 cc/g.

6. Phương pháp sản xuất este của axit carboxylic béo theo điểm 1, trong đó diện tích bề mặt riêng BET của chất mang silica là từ 200 đến 500 m²/g.

7. Phương pháp sản xuất este của axit carboxylic béo theo điểm 1, trong đó mật độ khối của chất mang silica là từ 300 đến 700 g/L.

8. Phương pháp sản xuất este của axit carboxylic béo theo điểm 1, trong đó kích cỡ lỗ trung bình của các lỗ trung bình đo bằng phương pháp BJH của chất mang silica là từ 3

đến 16 nm.

9. Phương pháp sản xuất este của axit carboxylic béo theo điểm 1, trong đó đường kính hạt của chất mang silica là từ 2 đến 8 mm.

FIG. 1

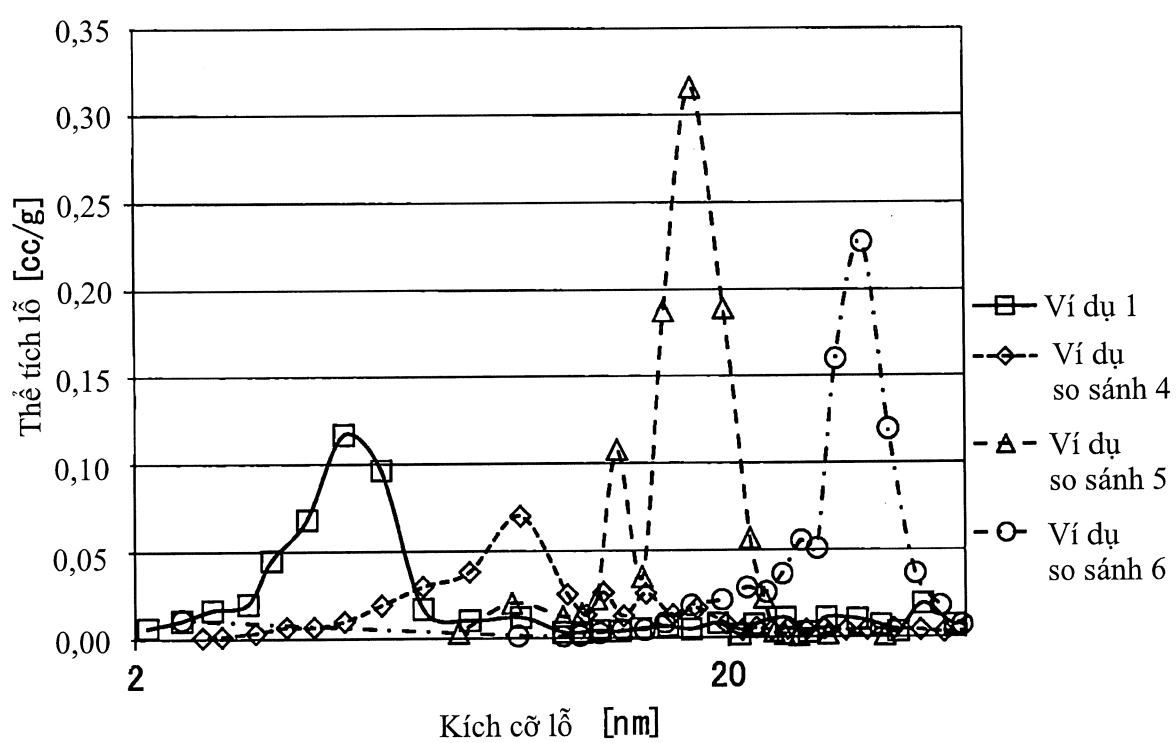


FIG. 2

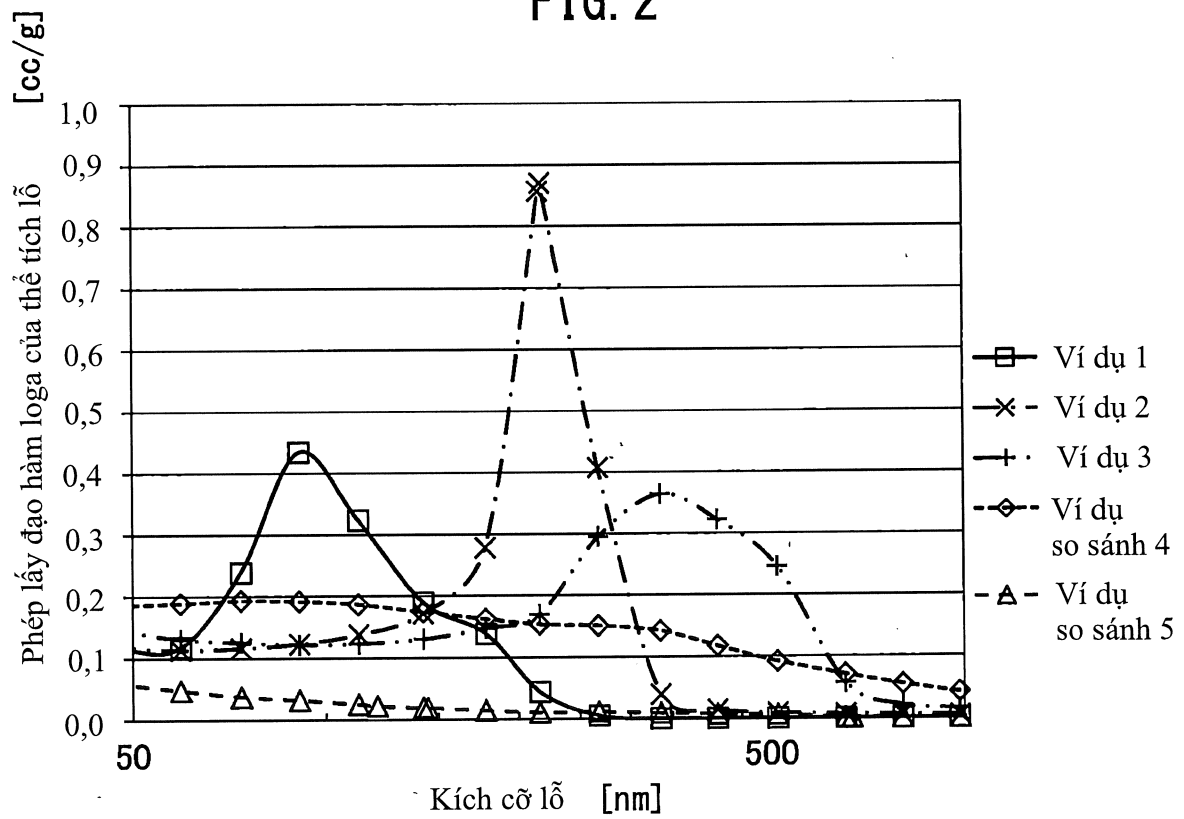


FIG. 3

