



(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)



1-0037509

(51)⁸ C07C 57/065

(13) B

(21) 1-2018-00074

(22) 10/06/2016

(86) PCT/US2016/036819 10/06/2016

(87) WO2016/201181 15/12/2016

(30) 62/173,499 10/06/2015 US

(45) 27/11/2023 428

(43) 25/05/2018 362A

(73) PTT Global Chemical Public Company Limited (TH)

555/1 Energy Complex, Building A, 14th-18th Floor, Vibhavadi Rangsit Road,
Chatuchak, Chatuchak, Bangkok 10900 Thailand

(72) OZMERAL, Cenani (US); DASARI, Rajesh (US); SINGH, Ramnik (US); NODA, Yu
(US); RIOUX, Robert, M. (US); ROMAN-LESHKOV, Yuriy (US).

(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(54) QUY TRÌNH SẢN XUẤT AXIT CARBOXYLIC KHÔNG BẢO HÒA Ở VỊ TRÍ α ,
 β VÀ/HOẶC ESTE CỦA CHÚNG

(57) Sáng chế đề cập đến các chất xúc tác axit rắn và các phương pháp điều chế, có xúc tác, các axit carboxylic không bảo hòa ở vị trí α, β và/hoặc các este của chúng. Theo một khía cạnh, chất xúc tác zeolit có thể được sử dụng. Theo các phương án nhất định, chất xúc tác này có thể được cải biến để cải thiện độ chọn lọc và/hoặc mức chuyển hóa của phản ứng. Ví dụ, chất xúc tác có thể được cải biến bằng cách trao đổi ion để đạt được biên dạng độ axit mong muốn để đạt được mức độ chuyển hóa cao đối với các chất phản ứng và đạt được sự chọn lọc đối với các sản phẩm mong muốn của phản ứng có xúc tác. Theo khía cạnh khác, nhiều nguyên liệu (ví dụ, các chế phẩm ban đầu) có thể được sử dụng gồm axit α -hydroxycarboxylic, este của axit α -hydroxycarboxylic, axit β -hydroxycarboxylic, este của axit β -hydroxycarboxylic, các este vòng của chúng (ví dụ, lactit), và các kết hợp của chúng.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế thuộc lĩnh vực điều chế, có xúc tác, axit carboxylic không bão hòa tại vị trí α , β và/hoặc các este của chúng từ axit α -hydroxycarboxylic hoặc axit β -hydroxycarboxylic và các este của chúng.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Axit acrylic, axit carboxylic không bão hòa tại vị trí α , β , là mặt hàng hóa chất quan trọng. Khi được phản ứng với rượu nó tạo thành este tương ứng. Axit acrylic và các este của nó dễ dàng kết hợp với bản thân chúng hoặc các monome khác bằng phản ứng ở liên kết đôi của chúng để tạo thành homopolyme hoặc copolyme hữu dụng trong sản xuất các loại nhựa, chất phủ, chất dính, chất đàn hồi, chất đánh bóng sàn và sơn.

Trong truyền thống, axit acrylic được thu từ nguồn hydrocacbon hóa thạch. Quy trình được sử dụng rộng rãi nhất để sản xuất axit acrylic là oxy hóa pha hơi của propylen, là sản phẩm phụ của quy trình sản xuất etylen và gasolin, bao gồm hai phản ứng theo chuỗi, sử dụng các chất xúc tác riêng biệt. Phương pháp khác để sản xuất axit acrylic bao gồm hydroxycarboxyl hóa axetylen. Phương pháp này sử dụng niken cacbonyl và cacbon monoxit áp suất cao, cả hai chất này đều đắt và được xem là không thân thiện với môi trường. Ngoài ra còn có vấn đề trong việc sử dụng liên tục nguồn dự trữ hydrocacbon hóa thạch trong sản xuất axit acrylic vì nó góp phần làm gia tăng sự phát thải khí nhà kính. Kết quả là, có mối quan tâm không ngừng gia tăng về quy trình khử nước có xúc tác đối với axit lactic và axit 3-hydroxypropionic để làm phương pháp thay thế để sản xuất axit acrylic vì axit lactic và axit 3-hydroxypropionic có thể thu được từ các nguồn sinh học có thể tái tạo như mía đường, ngô, và nguyên liệu xenluloza.

Một số chất xúc tác axit vô cơ rắn đã được báo cáo là hữu dụng trong sản xuất axit acrylic từ axit lactic ở nhiệt độ cao. Quy trình sản xuất axit acrylic từ axit lactic bao gồm việc loại bỏ nhóm hydroxyl ra khỏi nguyên tử cacbon alpha và nguyên tử hydro ra khỏi nguyên tử cacbon beta liền kề đó. Do đó, thấy rằng hiệu suất của quy trình chuyển hóa hóa học từ axit lactic sang axit acrylic này sẽ phụ thuộc vào hằng số tốc độ của phản ứng khử nước. Nhưng trên thực tế, thách thức trong việc gia tăng hiệu suất khử nước

của axit lactic dẫn đến việc quy trình sản xuất axit acrylic phụ thuộc vào sự hạn chế số lượng phản ứng phụ cạnh tranh. Như được minh họa trong Fig.1, trong các điều kiện được báo cáo là có lợi cho việc khử nước của axit lactic, bốn phản ứng hóa học cạnh tranh khác, cụ thể là decacbonyl hóa, decarboxyl hóa, ngưng tụ và khử được biết là diễn ra song song trong chuỗi phản ứng. Sự tạo thành axetaldehyt diễn ra khi axit lactic trải qua phản ứng decarboxyl hóa hoặc decacbonyl hóa. Phản ứng ngưng tụ liên quan đến axit lactic ở nhiệt độ cao dẫn đến sự tạo thành 2,3-pentandion. Phản ứng khử liên quan đến axit lactic ở nhiệt độ cao dẫn đến sự tạo thành axit propionic và 1,2-propandiol. Do đó, trong phản ứng có xúc tác liên quan đến các chất xúc tác axit rắn ở nhiệt độ cao, axit lactic tạo ra hỗn hợp sản phẩm gồm axit acrylic, axetaldehyt, hydroxy axeton, 2,3-pentandion, axit propionic và 1,2-propandiol. Quy trình chưng cất phân đoạn có thể được dùng để tách axit acrylic ra khỏi hỗn hợp sản phẩm thu được. Tuy nhiên, bước xử lý liên quan đến việc chưng cất phân đoạn làm tốn thêm chi phí bổ sung cho quy trình sản xuất axit acrylic. Do đó, mong muốn là phát triển quy trình có xúc tác để sản xuất axit acrylic gồm phản ứng khử nước có xúc tác đối với axit lactic, trong đó sự tạo thành các sản phẩm phụ như 2, 3-pentandion, axit propionic, hydroxy axeton và axetaldehyt được loại bỏ hoàn toàn hoặc được làm giảm đáng kể.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề cập đến quy trình điều chế axit carboxylic không bão hòa ở vị trí α , β và/hoặc este của chúng thông qua phản ứng khử nước pha hơi gồm chất phản ứng thích hợp và chất xúc tác axit rắn với mức chuyển hóa chất phản ứng tối thiểu là 80% và độ chọn lọc axit carboxylic không bão hòa ở vị trí α , β và/hoặc este của chúng tối thiểu là 70%. Trong sáng chế, chỉ có axetaldehyt với độ chọn lọc tối đa là 20% được tạo thành dưới dạng sản phẩm phụ từ phản ứng khử nước pha hơi này. Các sản phẩm phụ khác như 2,3-pentandion và axit propionic được tạo ra với lượng rất nhỏ trong phản ứng khử nước pha hơi này theo sáng chế và thể hiện độ chọn lọc nhỏ hơn 1,0%.

Chất phản ứng thích hợp cho phản ứng khử nước pha hơi này được chọn từ nhóm gồm axit α -hydroxycarboxylic, este của axit α -hydroxycarboxylic, axit β -hydroxycarboxylic, este của axit β -hydroxycarboxylic và các dạng lactit, axetoxyl hóa của axit hoặc este bất kỳ trong số này và kết hợp của chúng. Theo một phương án của

sáng chế, chất phản ứng được sử dụng trong phản ứng khử nước pha hơi được thu từ sinh khối thông qua quy trình lên men sinh học bao gồm chất xúc tác vi sinh. Trong phương án điều chế của sáng chế, axit α -hydroxycarboxylic thu được từ sinh khối và/hoặc các este của chúng được sử dụng làm chất phản ứng.

Chất xúc tác axit rắn thích hợp cho sáng chế gồm vật liệu nhôm silicat xốp hoặc vật liệu trên cơ sở cacbon hoặc vật liệu oxit kim loại làm nền và ít nhất một muối hoạt tính. Vật liệu nhôm silicat xốp thích hợp cho sáng chế có tỷ lệ silic oxit/nhôm nằm trong khoảng từ 1 đến 150. Nền vật liệu nhôm silicat xốp hữu dụng cho sáng chế được chọn từ nhóm bao gồm Zeolit A, Zeolit B, Zeolit L, Zeolit X, Zeolit Y, Zeolit ZK-4, Zeolit ZSM-5 và kết hợp của chúng. Theo một khía cạnh của sáng chế, Zeolit ZSM-5 được sử dụng làm thành phần nền được ưu tiên của chất xúc tác axit rắn. Nền vật liệu trên cơ sở cacbon được chọn từ nhóm gồm than, cacbon hoạt tính, graphit và lá graphit. Nền oxit kim loại được chọn từ nhóm gồm ZnO, ZrO₂, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, K₂O, Na₂O, MgO, CaO, Li₂O, Ag₂O, FeO, Fe₂O₃, CrO₃, CuO, Cu₂O và kết hợp của chúng.

Muối hoạt tính thích hợp cho sáng chế là muối vô cơ, tốt hơn là muối phosphat. Theo phương án được ưu tiên của sáng chế, kali dihydro phosphat được sử dụng làm muối hoạt tính trong phản ứng khử nước pha hơi có xúc tác.

Khía cạnh có tính quyết định của quy trình điều chế có xúc tác theo sáng chế được tập trung vào việc duy trì cân bằng tối ưu giữa tính chất axit và tính chất bazơ của hệ chất xúc tác do đó đạt được độ chọn lọc cao nhất đối với sản phẩm mong muốn. Các zeolit nhôm silicat xốp được sử dụng làm nền theo sáng chế thường được xem là chất xúc tác axit rắn. Theo một khía cạnh của sáng chế, độ axit bề mặt của zeolit được sử dụng làm nền của hệ chất xúc tác bị giảm qua phản ứng trao đổi ion. Trong phản ứng trao đổi ion theo sáng chế proton hoặc ion amoni kết hợp với vật liệu nhôm silicat xốp được thay thế bằng một hoặc nhiều cation được chọn từ nhóm gồm Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺, Mg²⁺, Be²⁺, Ba²⁺, Ca²⁺, La²⁺, La³⁺, Ce²⁺, Ce³⁺, Sm²⁺, Sm³⁺, Eu²⁺ và Eu³⁺. Kết quả của phản ứng trao đổi ion này là độ axit bề mặt của vật liệu nhôm silicat xốp bị giảm đi và sự giảm độ axit bề mặt này có thể được theo dõi bằng biện pháp ghi biên dạng giải hấp được lập trình theo nhiệt độ của vật liệu nhôm silicat xốp trước và sau phản ứng trao đổi ion.

Vật liệu zeolit được trao đổi ion được đem xử lý thẩm muối. Theo một khía cạnh của sáng chế, độ axit bề mặt của vật liệu nhôm silicat xốp được trao đổi ion còn được giảm bằng cách thẩm một hoặc nhiều muối vô cơ được chọn từ nhóm gồm phosphat, phosphit, orthophosphat, metaphosphat, polyphosphat, sulfat, sulfit, bisulfit, bisulfat, nitrat, nitrit, cacbonat, halogenua, molybdat, arsenat, tungstat, stanat, antimonit và kết hợp bất kỳ của chúng. Theo khía cạnh được ưu tiên của sáng chế, vật liệu nhôm silicat xốp được trao đổi ion được thẩm muối vô cơ được chọn từ nhóm gồm hợp chất mononatri phosphat, dinatri phosphat, trinatri phosphat, kali phosphat, natri nhôm phosphat, và kết hợp bất kỳ của chúng.

Theo một khía cạnh của sáng chế, việc thẩm muối của axit vô cơ được thực hiện thông qua quy trình thẩm ban đầu. Theo một khía cạnh khác của sáng chế, việc thẩm muối của axit vô cơ được thực hiện thông qua quy trình thẩm ướt.

Theo một phương án của sáng chế, phản ứng trao đổi ion cùng với quy trình thẩm muối làm giảm độ axit Brønsted của vật liệu nhôm silicat xốp. Theo phương án khác của sáng chế, phản ứng trao đổi ion cùng với quy trình thẩm muối làm giảm độ axit Lewis của vật liệu nhôm silicat xốp.

Theo một khía cạnh của sáng chế, phản ứng khử nước có xúc tác để điều chế axit carboxylic không bão hòa ở vị trí α , β và/hoặc este được thực hiện trong bình phản ứng làm từ vật liệu tạo thiết bị phản ứng gồm ít nhất một vật liệu được chọn từ nhóm gồm titan, thép không gỉ được silan hóa, thạch anh, và kết hợp bất kỳ của chúng.

Theo khía cạnh khác của sáng chế, phản ứng khử nước để điều chế axit carboxylic không bão hòa tại vị trí α , β và/hoặc este diễn ra với sự có mặt của khí mang được chọn từ nhóm bao gồm cacbon dioxit, heli, nitơ và kết hợp bất kỳ của chúng.

Theo khía cạnh khác của sáng chế, phản ứng khử nước để điều chế axit carboxylic không bão hòa tại vị trí α , β và/hoặc este được thực hiện trong khoảng nhiệt độ 250°C đến 400°C và với tốc độ khí trơ nằm trong khoảng từ 0,2 giờ⁻¹ đến khoảng 1,5 giờ⁻¹.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Các mục đích và dấu hiệu của sáng chế có thể được hiểu tốt hơn liên quan đến các hình vẽ được mô tả dưới đây và các yêu cầu bảo hộ. Các hình vẽ không nhất thiết

theo cùng tỷ lệ, thay vào đó sự nhân mạnh sẽ được đặt ra khi minh họa các nguyên lý của sáng chế. Trong các hình vẽ này, các số giống nhau được sử dụng để chỉ các phần như nhau trên toàn bộ các hình vẽ khác nhau.

FIG.1: Sơ đồ mô tả quy trình phản ứng để chuyển hóa axit lactic ở nhiệt độ cao với sự có mặt của chất xúc tác dị thể. Các phản ứng hóa học cạnh tranh song song và theo chuỗi làm giới hạn độ chọn lọc đối với phản ứng khử nước để tạo thành axit acrylic từ axit lactic.

FIG.2: Tách axit lactic và lactit ra khỏi hai nguồn cung cấp thương mại khác nhau cung cấp các chế phẩm axit lactic thu được từ sinh khối của công ty Archer Daniels Midland cụ thể là ADM LA-FCC (A) và ADM LA-HS USP 20 (B) trên thiết bị HPLC Shimadzu 10A với bộ dò bước sóng từ UV đến ánh sáng trông thấy SPD-10A UV-Vis (210 nm). Cột Phenomenex Synergi 4m Fusion-RP 80 A x 4,6 mm được sử dụng. Pha động là dung dịch nước (natri) phosphoric 10 mM. Một ml mẫu (dung dịch nước axit lactic 20%) được bơm vào cột.

FIG.3: Xử lý nhiệt đối với chế phẩm axit lactic để chuyển hóa lactit thành axit lactic. Được thể hiện trong FIG.này là các biểu đồ sắc ký của chế phẩm axit lactic bán trên thị trường (ADM LA-HS USP 20) trước và sau xử lý nhiệt ở 80°C trong 15 giờ. Khi xử lý nhiệt, đỉnh ở 57 phút tương ứng với phân đoạn lactit bị biến mất trong biểu đồ sắc ký. Cũng được thể hiện trong FIG.này là biểu đồ sắc ký của dung dịch lactit 2% (Sigma Aldrich Chemicals) được sử dụng làm chuẩn.

FIG.4: Phổ Proton (^1H) NMR đối với axit lactic trong dimethylsulfoxit (DMSO) và (B) lactit trong CDCl_3 .

FIG.5: Biểu đồ sắc ký GC đối với hỗn hợp tổng hợp của sáu hợp chất gồm cả chất pha loãng metanol. Các đỉnh dễ dàng rửa giải trong cột FFAP. Việc sắc ký được thực hiện lặp lại trong IgorPro của Agilent Chemstation.

FIG.6: Sơ đồ thiết bị phản ứng khử nước có xúc tác được sử dụng trong sáng chế. Các phần khác nhau của thiết bị phản ứng được đánh số như được nêu ở đây: 1 – Nguyên liệu lỏng; 2 – Khí mang trợ; 3 – Bộ điều chỉnh lưu lượng; 4 – Thiết bị phản ứng; 5 – Vùng gia nhiệt sơ bộ với nền trợ trên đỉnh của tầng chất xúc tác; 6 – Lò; 7 – Tầng chất

xúc tác; 8 – Nền đỡ dùng cho tầng chất xúc tác; 9 – Bình ngưng và cửa thu gom; 10 – Lỗ thông hơi cho các chất không thể ngưng tụ; 11 - Sắc ký khí nội tuyến; và 12 - Lỗ thông hơi.

FIG.7: Phổ NMR ^{27}Al và ^{23}Na trạng thái rắn dùng cho dạng kali của zeolit L (KL), dạng kali của zeolit L được trao đổi ion một lần với 200 ml dung dịch natri clorua 1M (1xNa - KL) và dạng kali của zeolit L được trao đổi ion ba lần với 200 ml dung dịch natri clorua 1M (3xNa - KL).

FIG.8: Phổ NMR ^{31}P và ^{27}Al của $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ và 3XNa-zeolit mới và đã sử dụng được pha tạp với 7,1% khối lượng Na_2HPO_4 .

FIG.9: Phổ NMR ^{11}B trạng thái rắn đối với H_3BO_3 , zeolit L (Zeo L), zeolit L được trao đổi ion với dung dịch 5% H_3BO_3 (1xB-Zeo L) và zeolit L được thấm H_3BO_3 ở nồng độ 0,5 mmol H_3BO_3 /gam zeolit L (0,5 mmol/g B imp Zeo L).

FIG.10: Biên dạng rửa giải được lập trình theo nhiệt độ $-\text{NH}_3$ của hai zeolit loại Y (NaY và Y330) và zeolit loại L.

FIG.11: Biên dạng NH_3 - TPD của chất xúc tác zeolit 341NHA trước và sau trao đổi ion sử dụng dung dịch NaCl. Việc trao đổi ion được thực hiện ba lần theo phương thức được cung cấp trong ví dụ 1.

FIG.12: Biên dạng NH_3 – TPD của dạng natri của các zeolit NaY441 và 320NAA và dạng amoniac của zeolit 341NHA. Biên dạng NH_3 – TPD của các zeolit 320NAA và 341NHA thu được trước và sau khi thấm phosphat bằng K_2HPO_4 . Sự thấm phosphat được thực hiện ở nồng độ 1,0 mmol K_2HPO_4 trên một gam chất xúc tác zeolit.

FIG.13: Biên dạng NH_3 -TPD của chất xúc tác modernit (CCV-10A) và chất xúc tác faujasit (CC441) trước và sau khi thấm bằng K_2HPO_4 . Sự thấm phosphat được thực hiện sử dụng ở nồng độ 1 mmol K_2HPO_4 trên một gam chất xúc tác.

FIG.14: Biên dạng NH_3 - TPD của các chất xúc tác NaY được cải biến bằng các việc nạp kiềm khác nhau (1,0 NaH_2PO_4 , 0,5 K_2HPO_4 và 1,0 K_2HPO_4)

FIG.15: Biên dạng NH_3 -TPD của các chất xúc tác NaY được nạp xesi axetat

FIG.16: Biên dạng NH_3 -TPD của zeolit NaY 441 trước và sau trao đổi ion với

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ và BaSO_4 .

FIG.17: Biên dạng NH_3 -TPD của zeolit NaY 441 sau khi xông hơi và thấm bằng muối kiềm.

FIG.18: Biên dạng TPD của chất xúc tác NaY mới HC1295 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 10,8$) và HC-1296 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 23,2$) được cải biến bằng và không bằng việc nạp K_2HPO_4

FIG.19: Biên dạng NH_3 – TPD của Na-ZSM-5 trước và sau khi trao đổi ion một lần (1x Na Na-ZSM-5) và thấm phosphat bằng K_2HPO_4 . Việc thấm phosphat được thực hiện ở ba nồng độ khác nhau: 1 mmol K_2HPO_4 trên một gam chất xúc tác; 1 mmol K_2HPO_4 trên một gam chất xúc tác; và 1 mmol K_2HPO_4 trên một gam chất xúc tác. Cũng được thể hiện trong FIG.này là biên dạng NH_3 – TPD của zeolit loại Y (NaY441) sau khi thấm phosphat. Việc thấm phosphat trong zeolit NaY441 được thực hiện ở nồng độ 1 mmol phosphat cho 1 gam chất xúc tác zeolit NaY441.

FIG.20: Biên dạng NH_3 – TPD đối với chất xúc tác Na-ZSM-5 mới, chất xúc tác Na-ZSM-5 sau khi trao đổi ion với CsCl và chất xúc tác Na-ZSM-5 sau khi trao đổi ion với CsCl sau đó là việc thấm phosphat. Việc trao đổi ion với CsCl được thực hiện như theo phương thức trong ví dụ 1. Việc thấm phosphat được thực hiện bằng cách sử dụng KH_2PO_4 ở nồng độ 4,0 mmol KH_2PO_4 trên một gam chất xúc tác zeolit Na-ZSM-5.

FIG.21: Biên dạng NH_3 – TPD của Na-ZSM-5 trước và sau khi trao đổi bari. Việc trao đổi bari được thực hiện một lần sử dụng phương thức như trong ví dụ 1.

FIG.22: Biên dạng CO_2 -TPD của các chất xúc tác Na-ZSM-5 được cải biến. Sự cải biến đối với chất xúc tác Na-ZSM-5 được thực hiện bằng cách thấm K_2HPO_4 ở hai nồng độ khác nhau (2 mmol K_2HPO_4 trên một gam Na-ZSM-5 và 1 mmol K_2HPO_4 trên một gam NaZSM-5) như được giải thích trong ví dụ 1. Cũng được thể hiện trên FIG.này là biên dạng CO_2 -TPD của MgO .

FIG.23: Biên dạng Phenol – TPD của chất xúc tác zeolit Na-ZSM-5 trước và sau khi thấm phosphat. Việc thấm phosphat được thực hiện với KH_2PO_4 ở nồng độ 4 mmol KH_2PO_4 trên một gam chất xúc tác Na-ZSM-5.

FIG.24: Thời gian chuyển hóa LA và độ chọn lọc khối lượng được chuẩn hóa của các sản phẩm chính đối với chất xúc tác Na-ZSM-5 được thấm bằng KH_2PO_4 ở nồng

độ 4 mmol KH_2PO_4 trên một gam chất xúc tác Na-ZSM-5.

FIG.25: Mô hình nhiễu xạ tia X của chất xúc tác Na-ZSM-5 mới (Na-ZSM-5), chất xúc tác Na-ZSM-5 sau khi thấm bằng KH_2PO_4 (4,0 mmol/g KH_2PO_4 Na-ZSM-5) và chất xúc tác đã sử dụng sau 4 giờ chạy (Sau 4 giờ chạy). Việc thấm được thực hiện ở nồng độ 4 mmol K_2HPO_4 trên một gam Na-ZSM-5.

FIG.26: Tác dụng của tỷ lệ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ trong chất xúc tác zeolit ZSM-5 khác nhau đối với sự chuyển hóa axit lactic nói chung, độ chọn lọc khối lượng axit acrylic được chuẩn hóa và độ chọn lọc khối lượng được chuẩn hóa đối với các sản phẩm phụ chính. Chỉ mỗi axetaldehyt được phát hiện là các sản phẩm phụ chính và các sản phẩm phụ khác như 2,3-pentandion, axit hydroxyl axetic và axit propionic là không thể phát hiện được. Các chất xúc tác ZSM-5 khác nhau được sử dụng trong phản ứng khử nước này được thấm bằng KH_2PO_4 ở nồng độ 4 mmol KH_2PO_4 trên một gam chất xúc tác Na-ZSM-5.

FIG.27: Biên dạng TGA của 3xNa Zeolit L mới và đã sử dụng

FIG.28: Biên dạng TGA của chất xúc tác 4,0K1/Na-ZSM-5 mới và đã sử dụng

FIG.29: Tác dụng của vật liệu nền khi nạp 4,0K1 đối với việc chuyển hóa axit lactic nói chung trong 4 giờ và độ chọn lọc khối lượng được chuẩn hóa đối với axit acrylic và các sản phẩm phụ khác axetaldehyt, 2,3-pentandion, axit hydroxyl axetic và axit propionic.

FIG.30: Phổ NMR ^{31}P trạng thái rắn đối với các chất xúc tác 4,0K1/Na-ZSM-5 được nung ở các nhiệt độ khác nhau. Chất xúc tác đã sử dụng (4,0K1/NaZSM5) được sử dụng trong thử nghiệm này được nung ở 200°C . Phổ NMR ^{31}P trạng thái rắn của khối KH_2PO_4 không có nền đỡ cũng được thể hiện ở đáy của FIG.này.

FIG.31: Ảnh của các chất xúc tác 1,0K2(pH13)/NaY441, 1,25K2/NaZSM5 và 4,0K1NaZSM5 mới và đã sử dụng được thể hiện ở hàng trên. 1,0K2(pH13)/NaY441 là zeolit NaY441 được thấm bằng 1 mmol $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{g}$ ở độ pH bằng 13. 1,25K2/NaZSM5 là zeolit NaZSM5 được thấm bằng 1,25 mmol $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{g}$. 4,0K1NaZSM5 là chất xúc tác NaZSM5 được thấm bằng 4,0mmol KH_2PO_4 . Trong mỗi cặp, chất xúc tác mới là ở phía bên trái và chất xúc tác đã sử dụng là ở phía bên phải. Được thể hiện ở hàng dưới

là các lọ chứa các dung dịch sản phẩm từ phản ứng khử nước được xúc tác bằng các chất xúc tác 1,0K2(pH13)/NaY441, 1,25K2/NaZSM5 và 4,0K1ZSM5. Sản phẩm phản ứng từ việc khử nước được xúc tác bằng chất xúc tác 1,0K2(pH13)/NaY441 là hơi đục và có màu hơi vàng. Các sản phẩm phản ứng từ phản ứng khử nước được xúc tác bằng các chất xúc tác 1,25K2/NaZSM5 và 4,0K1ZSM5 là các dung dịch trong không màu.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế đề cập đến phương pháp điều chế có xúc tác các axit carboxylic không bão hòa ở vị trí α , β và/hoặc các este của chúng sử dụng chất phản ứng được chọn từ nhóm bao gồm axit α -hydroxycarboxylic, este của axit α -hydroxycarboxylic, axit β -hydroxycarboxylic, este của axit β -hydroxycarboxylic, và este vòng của chúng. Cụ thể hơn, sáng chế đề xuất các chất xúc tác mà hữu dụng trong việc khử nước pha hơi của axit lactic với mức độ chuyển hóa rất cao và mức độ chọn lọc cao đối với axit acrylic.

Cần lưu ý rằng, khi từ “khoảng” được sử dụng ở đây ở đầu một danh sách các số liệu, thì “khoảng” sẽ bỏ nghĩa cho mỗi số trong danh sách các số liệu này. Cần lưu ý rằng trong một số danh sách số liệu về các khoảng, một số giới hạn dưới được liệt kê có thể lớn hơn một số giới hạn trên được liệt kê. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này sẽ hiểu rằng khoảng con được chọn sẽ yêu cầu sự chọn giới hạn trên vượt trên giới hạn dưới được chọn.

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ “phản ứng khử nước” chỉ việc loại bỏ nước ra khỏi chất phản ứng. Thuật ngữ “phản ứng khử nước” còn được biết như là “phản ứng dehydroxyl hóa” trong lĩnh vực này.

Theo một số phương án, axit α -hydroxy carboxylic được mô tả ở đây (ví dụ, axit lactic và các dẫn xuất của chúng) có thể thu được từ canh trường lên men. Theo một số phương án, canh trường lên men được mô tả ở đây có thể thu được từ các môi trường nuôi cấy các loài vi khuẩn bao gồm *Escherichia coli* và *Bacillus coagulans* được chọn để sản xuất axit lactic trên quy mô thương mại. Theo một số phương án, canh trường lên men được mô tả ở đây có thể thu được từ dịch nuôi cấy các loài nấm sợi để sản xuất axit lactic. Theo một số phương án, canh trường lên men được mô tả ở đây có thể thu được từ các loài nấm men được biết để sản xuất axit lactic trên quy mô công nghiệp. Các vi sinh vật thích hợp để sản xuất axit lactic trên quy mô công nghiệp có thể, theo một số

phương án, bao gồm *Escherichia coli*, *Bacillus coagulans*, *Lactobacillus delbruckii*, *L. bulgaricus*, *L. thermophilus*, *L. leichmanni*, *L. casei*, *L. fermentii*, *Streptococcus thermophilus*, *S. lactis*, *S. faecalis*, *Pediococcus* sp, *Leuconostoc* sp, *Bifidobacterium* sp, *Rhizopus oryzae* và một số loài nấm men được sử dụng trong công nghiệp. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này với lợi ích của phần bộc lộ này sẽ hiểu được các kết hợp thích hợp của yếu tố bất kỳ trong số các yếu tố nêu trên.

Quy trình lên men để sản xuất axit α -hydroxy carboxylic như axit lactic có thể, theo một số phương án, là quy trình gián đoạn, quy trình liên tục, hoặc dạng kết hợp của chúng. Một số lượng lớn vật liệu hydrat cacbon thu được từ các nguồn tự nhiên có thể được sử dụng làm nguyên liệu cho việc quy trình lên men sản xuất các axit α -hydroxy carboxylic được mô tả ở đây. Ví dụ, sucroza từ mía và củ cải đường, glucoza, whey chứa lactoza, maltoza và dextroza từ tinh bột thủy phân, glyxerol từ công nghiệp nhiên liệu diesel sinh học, và các kết hợp của chúng có thể thích hợp cho quy trình lên men sản xuất axit α -hydroxy carboxylic được mô tả ở đây. Các vi sinh vật cũng có thể được tạo ra với khả năng sử dụng các đường pentoza thu được từ việc thủy phân sinh khối xenluloza trong sản xuất các axit α -hydroxy carboxylic được mô tả ở đây. Theo một số phương án, vi sinh vật có khả năng sử dụng đồng thời cả đường chứa 6 cacbon như glucoza và đường chứa 5 cacbon như xyloza trong sản xuất axit lactic là xúc tác sinh học được ưu tiên trong quy trình lên men sản xuất axit lactic. Theo một số phương án, sản phẩm thủy phân thu được từ vật liệu xenluloza rẻ tiền có sẵn chứa cả đường có 5 cacbon và đường có 6 cacbon và xúc tác sinh học có khả năng sử dụng đồng thời cả đường có 5 cacbon và đường có 6 cacbon trong sản xuất axit lactic là rất được ưu tiên xét về mặt sản xuất axit lactic giá thành thấp thích hợp để chuyển hóa thành axit acrylic và este của axit acrylic.

Theo một số phương án, các canh trường lên men để sản xuất axit lactic có thể bao gồm vi khuẩn axit homolactic chịu được axit. Thuật ngữ “homolactic” khi được dùng có nghĩa là chủng vi khuẩn về cơ bản là chỉ sản xuất sản phẩm lên men là axit lactic. Vi khuẩn homolactic chịu axit thường được phân lập từ nước chiết ngô của nhà máy xay ngô công nghiệp. Vi sinh vật chịu axit, mà có thể còn sinh trưởng được ở nhiệt độ cao, có thể được ưu tiên theo một số phương án. Theo một số phương án được ưu

tiên, các vi sinh vật mà có thể sản xuất ít nhất 4 g axit lactic trên một lít (và tốt hơn nữa là 50 g axit lactic trên một lít) dịch lên men có thể được sử dụng trong các quy trình lên men được mô tả ở đây.

Theo một số phương án, canh trường lên men có thể được sử dụng ở các thời điểm khác nhau của quy trình sản xuất, ví dụ, sau khi nhiều công đoạn khác nhau đã diễn ra như lọc, axit hóa, khử sạch, cô đặc, hoặc ở các thời điểm đã được xử lý bằng nhiều hơn một trong số các công đoạn đã nêu. Theo một số phương án, nếu canh trường lên men có thể chứa khoảng 6 đến khoảng 20% axit lactic tính theo khối lượng/khối lượng (w/w), thì axit lactic có thể được thu hồi dưới dạng đậm đặc. Việc thu hồi axit lactic dưới dạng đậm đặc từ canh trường lên men có thể đạt được bằng nhiều phương pháp và/hoặc kết hợp của các phương pháp đã biết trong lĩnh vực này.

Trong các quy trình lên men được mô tả ở đây, ít nhất một nguyên liệu kiềm (ví dụ, NaOH, CaCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4HCO_3 , NH_4OH , KOH, hoặc kết hợp bất kỳ của chúng) có thể được sử dụng để duy trì độ pH gần trung tính của môi trường sinh trưởng. Việc bổ sung các vật liệu kiềm vào canh trường lên men thường dẫn đến sự tích tụ axit lactic dưới dạng các muối vô cơ. Theo một số phương án, amoni hydroxit có thể là nguyên liệu kiềm được ưu tiên để duy trì độ pH trung tính của canh trường lên men. Với việc bổ sung amoni hydroxit vào môi trường lên men, amoni lactat có thể được tích tụ trong canh trường lên men. Vì amoni lactat có độ hòa tan cao hơn trong dung dịch nước, nó có thể có nồng độ gia tăng trong canh trường lên men. Một cách để thu axit lactic từ canh trường lên men chứa amoni lactat có thể bao gồm vi lọc và siêu lọc canh trường lên men sau đó trao đổi ion liên tục (continuous ion exchange - CIX), sắc ký lớp hấp phụ giả chuyển động (simulated moving bed - SMB), màng lưỡng cực thấm tách bằng điện (electrodialysis bipolar membrane - EDBM), trao đổi ion đệm cố định, hoặc chiết lỏng-lỏng. Mẫu ra khỏi quá trình trao đổi ion đệm cố định có thể, theo một số phương án, sau đó có thể được đem thực hiện điện thẩm tách lưỡng cực để thu được axit lactic dưới dạng axit tự do đặc.

Theo một số phương án, các chất phản ứng (ví dụ, axit lactic và este của axit lactic) có thể thu được từ các nguồn sinh học (ví dụ, glucoza, sucroza và glyxerol) qua một hoặc nhiều quy trình hóa học sử dụng các chất xúc tác hóa học mà không bao gồm

quy trình lên men bất kỳ sử dụng các chất xúc tác sinh học. Ví dụ, axit lactic và este của axit lactic thu được từ các nguồn sinh học sau đó có thể được đem thực hiện phản ứng khử nước và este hóa để thu được axit acrylic và este của axit acrylic.

Theo ví dụ khác, glyxerol có thể được sử dụng làm nguyên liệu ban đầu để sản xuất axit lactic và sau đó là axit acrylic sử dụng quy trình hóa học mà không bao gồm quy trình lên men bất kỳ. Việc sản xuất nhiên liệu diesel sinh học trên toàn cầu bằng quy trình trans-este hóa các este của axit béo thu được từ các dầu thực vật đã gia tăng vài lần trong thập kỷ vừa qua để thay thế một phần việc sử dụng nhiên liệu diesel thu từ nguồn hóa thạch. Glyxerol, sản phẩm phụ từ công nghiệp nhiên liệu diesel sinh học có thể là nguyên liệu ban đầu thích hợp hoặc, theo một số phương án, được ưu tiên để sản xuất axit acrylic và este của axit acrylic theo các quy trình được mô tả trong sáng chế.

Ví dụ, một phương pháp để sản xuất axit lactic từ glyxerol có thể sử dụng quy trình chuyển hóa nhiệt hóa trong đó ở nhiệt độ cao hơn khoảng 550°C glyxerol chuyển hóa thành axit lactic thông qua các hợp chất trung gian như glyxeraldehyt, 2-hydroxypropenal và pyruvaldehyt. Tuy nhiên, quy trình chuyển hóa nhiệt hóa có thể gây ra sự phân hủy đáng kể pyruvaldehyt và axit lactic ở nhiệt độ cao này, do đó dẫn đến sự giảm độ chọn lọc đối với quy trình sản xuất axit lactic. Trong một số trường hợp, việc sử dụng chất xúc tác hóa học mà xúc tác phản ứng loại hydro để sản xuất axit lactic có thể cho phép giảm nhiệt độ, nhờ đó tăng cường độ chọn lọc và giảm sự phân hủy. Trong một số trường hợp, chất xúc tác dị thể có thể được ưu tiên làm chất xúc tác dị thể được sử dụng có thể được thu hồi và tái sử dụng nhiều lần, có thể không yêu cầu việc đệm bất kỳ, và có thể dễ dàng được cải biến để chạy trong quy trình liên tục thay vì quy trình gián đoạn để gia tăng công suất và thời gian quay vòng. Các thuận lợi này có thể được hiểu là làm giảm đáng kể chi phí sản xuất và chất thải.

Chất xúc tác hữu dụng trong phản ứng khử nước pha hơi theo sáng chế là chất xúc tác rắn dị thể có hai thành phần cụ thể là nền đỡ và muối vô cơ hoạt tính. Vật liệu nhôm silicat xốp với độ axit bề mặt nhất định tác dụng như là nền trong chất xúc tác rắn dị thể theo sáng chế. Các zeolit tự nhiên và tổng hợp với cấu trúc nhôm silicat tinh thể là rất thích hợp để làm nền cho chất xúc tác dị thể theo sáng chế.

Như được sử dụng ở đây, các zeolit chỉ thành viên nhôm silicat của họ các chất

rắn vi xốp được biết như là “các rây phân tử”. Các zeolit là các tinh thể được làm từ các mạng nguyên tử ba chiều. Các mạng này là các cấu trúc hở lớn chứa các khoang và các kênh có kích cỡ khác nhau. Mạng zeolit chủ yếu được làm từ ba nguyên tố, cụ thể là oxy, silic và nhôm. Ba nguyên tố này được sắp xếp trong các đơn vị tứ diện SiO_4 và AlO_4 và các đơn vị này được liên kết với nhau để tạo thành mạng tinh thể. Các zeolit có công thức phân tử tổng quát $\text{M}_x/n[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y]z\text{H}_2\text{O}$ trong đó n là điện tích của cation kim loại (M), M thường là Na^+ , K^+ , hoặc Ca^{2+} , và z là số mol nước hydrat hóa thường hay thay đổi. Ví dụ về zeolit có thể là natrolit với công thức $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ “các zeolit được cải biến” chỉ các zeolit đã được cải biến bằng (1) thấm muối vô cơ và/hoặc oxit vô cơ và/hoặc (2) trao đổi ion.

Ngoài silic oxit, nhôm và oxy, zeolit còn chứa các thành phần không tạo khung nhất định. Nếu zeolit không được khử nước, nó sẽ chứa lượng nước nhất định trong các lỗ xốp của khung. Hơn nữa, zeolit còn chứa các cation có điện tích dương làm thành phần không tạo khung. Các cation không tạo khung này là cần thiết để duy trì tính trung hòa điện hóa của các zeolit. Mỗi ion oxy mang điện tích bình thường là hai. Trong zeolit không có nguyên tử nhôm, tỷ lệ giữa nguyên tử silic và nguyên tử oxy sẽ là 1 đến 2. Mỗi nguyên tử silic với điện tích thông thường của nó là dương bốn sẽ cân bằng với hai nguyên tử oxy với điện tích thông thường của mỗi tử ngày là âm hai. Kết quả là, zeolit chỉ có silic oxit sẽ là trung hòa về mặt điện hóa. Các nguyên tử nhôm trong zeolit mang điện tích bình thường là dương ba và một nguyên tử nhôm không thể cân bằng điện tích từ hai nguyên tử oxy. Kết quả là, đối với mỗi nguyên tử nhôm trong zeolit, có một điện tích âm thực. Để hiệu chỉnh thiếu hụt điện tích dương này, các zeolit có nhôm trong khung của nó chứa số điện tích dương cân bằng là các cation không tạo khung. Trong các zeolit tồn tại trong tự nhiên, các cation không tạo khung có thể được thể hiện bằng proton. Mặt khác, trong các zeolit tổng hợp, cation không tạo khung có thể được cung cấp bằng Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ hoặc các proton H^+ .

Một số zeolit tổng hợp đã được điều chế trong suốt 50 năm qua với tỷ lệ thay đổi giữa silic oxit và nhôm oxit. Ví dụ Zeolit A được tổng hợp năm 1948 bởi các nhà khoa học tại Union Carbide. Zeolit tổng hợp tiếp theo, Zeolit X cũng được tổng hợp bởi các nhà khoa học tại Union Carbide với tỷ lệ giữa silic oxit và nhôm oxit là 2. Zeolit tổng

hợp khác, Zeolit Y có tỷ lệ giữa silic oxit và nhôm oxit nằm trong khoảng từ bốn đến bảy. Zeolit ZK-4 được tổng hợp bởi các nhà khoa học tại Mobil sử dụng tetramethylamoni làm cation hữu cơ. Zeolit Beta cũng được tổng hợp bởi các nhà khoa học tại Mobil sử dụng tetraethylamoni làm cation không tạo khung. Zeolit Beta có thể được tổng hợp với tỷ lệ giữa silic oxit và nhôm oxit rất cao từ 5 đến 150. Hàm lượng silic oxit cao làm gia tăng độ ổn định nhiệt của zeolit. Zeolit ZSM-5 được tổng hợp bởi các nhà khoa học ở Mobil sử dụng tetrapropylamoni làm cation không tạo khung. ZSM-5 có các kênh theo hai hướng. Theo một hướng, các kênh này là thẳng và theo hướng còn lại, các kênh này là nhấp nhô gợn sóng.

Tính thích hợp của zeolit làm chất xúc tác trong phản ứng cụ thể là tùy thuộc vào hai yếu tố, cụ thể là (1) cấu trúc địa hình của zeolit và (2) thành phần của zeolit. Cấu trúc địa hình của các zeolit thu được từ việc cấu trúc xốp của chúng phân biệt rõ giữa các chất phản ứng. Ví dụ, nếu đường kính lỗ xốp của một zeolit nhất định là khoảng 5 angstrom, thì zeolit này không thích hợp cho việc chuyển hóa có xúc tác các phân tử chất phản ứng có đường kính lớn hơn 5 angstrom vì nó sẽ không thể đi vào các kênh bên trong zeolit. Khả năng của zeolit trong việc phân biệt rõ các phân tử chất phản ứng dựa vào kích cỡ của chúng được ưu tiên làm độ chọn lọc hình dạng. Dựa vào kích thước của các kênh của chúng, các zeolit được phân chia thành 3 nhóm, cụ thể là, các zeolit lỗ nhỏ, lỗ trung bình và lỗ lớn. Thông tin về chỉ số ràng buộc về kích cỡ này là hữu dụng để xác định liệu một zeolit nhất định có thể có tác dụng làm nền cho chất xúc tác hay không.

Khi zeolit đạt tiêu chuẩn làm nền chất xúc tác dựa vào độ chọn lọc kích cỡ của nó, bước tiếp theo là xác định liệu thành phần hóa học của bản thân zeolit được chọn có đủ để thực hiện chức năng xúc tác yêu cầu đối với phân tử chất phản ứng hay không. Ví dụ, theo sáng chế, chất xúc tác được chọn được trông đợi là xúc tác phản ứng khử nước của phân tử axit lactic mà không xúc tác các phản ứng decacbonyl hóa, decarboxyl hóa, ngưng tụ và khử axit lactic. Chức năng xúc tác mong muốn có thể được cung cấp (1) bằng bản thân zeolit hoặc (2) bằng zeolit kết hợp với hợp chất hóa học khác. Trong trường hợp thứ hai, trong đó cần hợp chất hóa học bổ sung ngoài zeolit để xúc tác phản ứng hóa học mong muốn, zeolit được xem như là cung cấp nền vật chất cho hợp chất

hóa học bổ sung này. Trong trường hợp trong đó hợp chất hóa học bổ sung là cần thiết ngoài khung nhôm silicat của zeolit trong việc xúc tác phản ứng hóa học mong muốn, phản ứng hóa học có thể được xúc tác chỉ bằng hợp chất hóa học bổ sung này và zeolit chỉ cung cấp nền vật chất cho hợp chất hỗn hợp bổ sung này. Cũng có thể là zeolit và hợp chất hóa học bổ sung cùng nhau tác dụng và xúc tác phản ứng hóa học mong muốn trong khi ngăn chặn phản ứng hóa học không mong muốn. Cũng có thể là hợp chất hóa học bổ sung có thể thiết lập tương tác hóa học với zeolit và do đó trở thành thành phần không tạo khung của zeolit. Tương tác giữa khung zeolit và hợp chất hóa học bổ sung như vậy có thể được xác định bằng cách sử dụng các kỹ thuật vật lý thích hợp như nhiễu xạ tia x và phổ cộng hưởng từ hạt nhân.

Như được sử dụng trong sáng chế, thuật ngữ “nền” chỉ zeolit với khung nhôm silicat xốp của nó bất kể thực tế là nó thiết lập tương tác hóa học bất kỳ với hợp chất hóa học bổ sung hay tương tác giữa hợp chất hóa học bổ sung và khung nhôm silicat của zeolit chỉ là tương tác vật lý.

Như được sử dụng trong sáng chế, quy trình bổ sung hợp chất hóa học bổ sung vào zeolit được gọi là quy trình “thấm”. Việc thấm hợp chất hóa học bổ sung lên vật liệu zeolit có thể được thực hiện theo một số cách khác nhau với mục đích thẩm lượng thích hợp hợp chất hóa học thứ hai lên zeolit theo cách hiệu quả về mặt chi phí. Theo một khía cạnh của sáng chế, nếu quy trình thấm được thực hiện ở quy mô nhỏ, lượng hợp chất hóa học bổ sung mong muốn trong dung dịch nước được bổ sung vào zeolit đã khử nước hoàn toàn và hợp chất hóa học bổ sung đi vào các kênh của zeolit qua tác động mao dẫn. Quy trình thấm này được gọi là “thấm ban đầu”. Theo khía cạnh khác của sáng chế, zeolit đã khử nước được tạo huyền phù trong dung dịch nước của hợp chất hóa học thứ hai và được khuấy trong thời gian xác định sao cho hợp chất hóa học thứ hai đi vào các kênh của zeolit. Mẫu zeolit thu được được để yên trong 2 giờ ở nhiệt độ trong phòng và được làm khô ở 120°C trong 10 giờ trong không khí. Cuối cùng, mẫu đã làm khô được nung ở 300°C trong 3 giờ. Quy trình thấm hợp chất hóa học thứ hai vào zeolit này được gọi là quy trình “thấm ướt”. Theo khía cạnh khác của sáng chế, việc thấm hợp chất hóa học thứ hai vào zeolit có thể đạt được ở quy mô lớn bằng cách sử dụng trống quay và đầu phun. Thể tích lớn của vật liệu zeolit đã khử nước được đưa vào trống quay được

lắp các đầu phun. Trong khi trống quay được quay, dung dịch nước của hợp chất hóa học thứ hai được phun lên vật liệu zeolit để đạt được mức độ thấm cần thiết.

Nói chung, muối vô cơ được sử dụng làm hợp chất hóa học thứ hai trong quy trình thấm và do đó quy trình thấm này còn được gọi là “thấm muối”. Theo một khía cạnh của sáng chế, quy trình thấm muối được thực hiện bằng cách sử dụng muối vô cơ được chọn từ nhóm gồm muối phosphat, sulfat, nitrat, cacbonat, halogenua, molybdat, tungstat, stanat, antimonit, và kết hợp bất kỳ của chúng. Theo phương án được ưu tiên của sáng chế, muối vô cơ thích hợp cho quy trình thấm được chọn từ nhóm gồm mononatri phosphat, dinatri phosphat, trinatri phosphat, kali phosphat, natri nhôm phosphat, và kết hợp bất kỳ của chúng.

Nếu zeolit được chọn dưới dạng mới của nó là không có khả năng xúc tác phản ứng hóa học nhất định thì zeolit được chọn có thể được đem thực hiện cải biến hóa học nhất định sao cho nó có thể xúc tác phản ứng hóa học mong muốn. Tương tự, nếu zeolit được chọn dưới dạng mới của nó có khả năng xúc tác một hoặc nhiều phản ứng hóa học không mong muốn dẫn đến việc sản xuất các sản phẩm phụ không mong muốn, thì zeolit được chọn có thể được đem thực hiện các cải biến hóa học nhất định để ngăn chặn sự tạo thành các sản phẩm phụ không mong muốn. Sự cải biến hóa học nhằm mục đích thay đổi các tính chất xúc tác của zeolit được thực hiện với zeolit mới trước khi đưa nó vào quy trình thấm muối.

Theo một khía cạnh của sáng chế, sự cải biến hóa học đối với zeolit được thực hiện thông qua phản ứng khử nhôm dẫn đến sự loại bỏ nguyên tử nhôm ra khỏi khung tinh thể nhôm silicat và thay đổi tỷ lệ giữa silic và nhôm, hoặc thay thế nguyên tử nhôm hoặc silic của khung bằng P, Ga, Fe, B, hoặc nguyên tử kim loại khác.

Theo khía cạnh khác của sáng chế, sự cải biến hóa học đối với zeolit được thực hiện bằng cách thay thế cation không tạo khung hiện có bằng cation mới và sự cải biến hóa học này được gọi là phản ứng trao đổi ion. Phản ứng trao đổi ion thành công có thể được theo dõi hoặc bằng cách sử dụng phép đo phổ NMR hoặc bằng cách phân tích nguyên tố bao gồm các kỹ thuật plasma kết hợp cảm ứng. Phản ứng trao đổi ion ngoài cải biến thành phần nguyên tố còn đem lại sự thay đổi về độ axit bề mặt của zeolit.

Tùy thuộc vào phản ứng hóa học được xúc tác bởi zeolit, độ axit bề mặt góp phần

đáng kể vào tính chất xúc tác của zeolit. Hai tính axit bề mặt khác nhau, cụ thể là, tính axit Brønsted và tính axit Lewis được ghi nhận trên bề mặt của các zeolit. Theo lý thuyết Brønsted, axit là chất cho proton trong khi theo lý thuyết Lewis, axit là chất nhận electron. Do đó, axit Brønsted không phải là axit Lewis. Tuy nhiên, bản thân proton là một axit, vì nó có orbital trống mà liên kết với bazơ. Tương tự, bazơ Lewis cũng là bazơ Brønsted, vì nó luôn có khả năng cho cặp electron không liên kết của nó cho proton.

Tính axit Bronstad và tính axit Lewis trên bề mặt của zeolit có thể được thay đổi thông qua các cải biến hóa học cụ thể đối với zeolit. Ví dụ, bằng cách thay thế các cation không tạo khung trong zeolit bằng proton, tính axit Brønsted có thể được đưa vào zeolit. Tương tự, bằng cách thay thế các cation không tạo khung trên bề mặt của zeolit bằng amoni và nung zeolit đã trao đổi amoni này ở nhiệt độ cao, cation amoni có thể được phân hủy thành amoniac để lại đằng sau là proton trên bề mặt của zeolit thay cho cation không tạo khung. Tương tự, phản ứng trao đổi ion với cation đa hóa trị có thể tạo ra các proton thông qua việc thủy phân một phần phân tử nước. Mặt khác, việc chuyển động nhẹ của zeolit thường gây ra sự dehydroxyl hóa và giảm tổng số vị trí Brønsted trong khi tạo ra các vị trí axit Lewis.

Một số phương pháp mô tả đặc điểm vật lý như phương pháp đo vi nhiệt lượng, giải hấp thụ được lập trình theo nhiệt độ (temperature programmed desorption - TPD), cộng hưởng từ hạt nhân quay góc ma thuật (magic angle spinning nuclear magnetic resonance - MAS-NMR) và đo phổ hồng ngoại (infrared - IR) có thể được sử dụng để xác định tính axit của các phân tử zeolit trước và sau các cải biến cụ thể như phản ứng trao đổi ion và quy trình thấm muối. Với kỹ thuật TPD, độ axit của vật liệu zeolit được đo theo cách gián tiếp sử dụng phân tử thăm dò.

Các zeolit được tin rằng chứa các kênh (còn được biết như là các lỗ trống hoặc các lỗ xóp) mà được chiếm giữ bởi các cation và các phân tử nước. Không bị giới hạn bởi giả thuyết bất kỳ, các phản ứng khử nước được tiến hành với sự có mặt của các zeolit được tin rằng có thể diễn ra một cách ưu tiên trong các kênh của các zeolit. Do đó, các kích thước của các kênh này được tin là ảnh hưởng, không kể những cái khác, đến tốc độ khuếch tán các hóa chất qua đó, và do đó ảnh hưởng đến độ chọn lọc và hiệu suất chuyển hóa của các phản ứng khử nước. Theo một số phương án, đường kính của các

kênh trong các chất xúc tác zeolit thích hợp để sử dụng cho các phản ứng khử nước được bộc lộ ở đây có thể nằm trong khoảng từ 1 đến 20 angstrom, tốt hơn nữa là khoảng từ 5 đến 10 angstrom, gồm tập hợp con bất kỳ giữa chúng.

Các zeolit thích hợp để sử dụng làm các chất xúc tác khử nước được mô tả ở đây có thể thu được từ các vật liệu tồn tại trong tự nhiên và/hoặc có thể được tổng hợp hóa học. Hơn nữa, theo một số phương án, các zeolit thích hợp để sử dụng làm các chất xúc tác khử nước được mô tả ở đây có thể có các cấu trúc tinh thể tương xứng với các zeolit loại L, các zeolit loại Y, các zeolit loại X, và kết hợp bất kỳ của chúng. Các loại zeolit khác nhau như A, X, Y, và L khác nhau về thành phần, thể tích lỗ xốp, và/hoặc cấu trúc kênh của chúng. Các zeolit loại A và loại X có tỷ lệ mol Si/Al khoảng bằng 1 và có khung nhôm silicat tứ diện. Các zeolit loại Y có tỷ lệ mol Si/Al nằm trong khoảng từ 1,5 đến khoảng 3,0 và địa hình học khung tương tự như địa hình học khung của các zeolit loại X. Các zeolit loại L có tỷ lệ mol Si/Al khoảng 3,0 và có các lỗ xốp một chiều khoảng cỡ lỗ 0,71 nm dẫn đến các khoang khoảng 0,48 nm x 1,24 nm x 1,07 nm. Các zeolit rây phân tử ZSM-5 có tỷ lệ Si/Al từ 10 đến 100 hoặc cao hơn và cỡ lỗ xốp khoảng 0,6 nm.

Theo một số phương án, các zeolit được cải biến có thể được sản xuất bằng cách thực hiện trao đổi ion với zeolit. Theo một số phương án, các zeolit được cải biến thích hợp để sử dụng làm các chất xúc tác dehydroxyl hóa được mô tả ở đây có thể có các ion kết hợp với chúng, các ion này có thể bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , La^{2+} , La^{3+} , Ce^{2+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Sm^{2+} , Sm^{3+} , Eu^{2+} , Eu^{3+} , và các ion tương tự, và kết hợp bất kỳ của chúng. Như được sử dụng ở đây, “zeolit loại [các ion được kết hợp]-[cấu trúc tinh thể]” được sử dụng để viết tắt các zeolit cụ thể và/hoặc các zeolit được cải biến. Ví dụ, zeolit loại L có các ion kali kết hợp với nó được viết tắt là zeolit loại K-L. Theo ví dụ khác, zeolit loại X có các ion kali và natri kết hợp với nó được viết tắt là zeolit loại Na/K-X. Theo một số phương án, các zeolit loại L có thể được cải biến bằng các kỹ thuật như nung, trao đổi ion, thẩm ướt ban đầu, xử lý hydro với hơi nước, và dạng lai bất kỳ của chúng, và kết hợp bất kỳ của chúng.

Theo một số phương án, các zeolit được cải biến thích hợp để sử dụng làm các chất xúc tác khử nước được mô tả ở đây có thể có nhiều hơn một cation kết hợp với chúng. Theo các phương án nhất định, các zeolit được cải biến thích hợp để sử dụng làm

các chất xúc tác khử nước được mô tả ở đây có thể gồm cation thứ nhất và cation thứ hai, trong đó tỷ lệ mol giữa cation thứ nhất và cation thứ hai có thể nằm trong khoảng từ giới hạn dưới khoảng 1:1000, 1:500, 1:100, 1:50, 1:10, 1:5, 1:3, 1:2, hoặc 1:1 đến giới hạn trên khoảng 1000:1, 500:1, 100:1, 50:1, 10:1, 5:1, 3:1, 2:1, hoặc 1:1, và trong đó tỷ lệ mol này có thể nằm trong khoảng từ giới hạn dưới bất kỳ đến giới hạn trên bất kỳ và bao gồm tập hợp con bất kỳ nằm giữa đó. Bằng cách ví dụ không giới hạn, theo một số phương án, các zeolit được cải biến thích hợp để sử dụng làm các chất xúc tác khử nước được mô tả ở đây có thể là các zeolit loại H/Na-L, các zeolit loại Li/Na-X, các zeolit loại Na/K-Y, và kết hợp bất kỳ của chúng. Bằng cách ví dụ không giới hạn khác, theo một số phương án, các zeolit được cải biến thích hợp để sử dụng làm các chất xúc tác khử nước được mô tả ở đây có thể là các zeolit loại Na/K-L, các zeolit loại Na/K-Y, và/hoặc các zeolit loại Na/K-X, trong đó tỷ lệ giữa ion natri và ion kali là khoảng 1:10 hoặc lớn hơn.

Không bị giới hạn bởi giả thuyết bất kỳ, trong các phương án mà ít nhất một số ion H^+ trên zeolit được trao đổi, độ axit xúc tác của zeolit được cải biến sản xuất được được tin là có thể bị giảm. Mức độ giảm độ axit có thể được xác định bằng cách sử dụng thử nghiệm thích hợp. Ví dụ, thử nghiệm ASTM (American Society for Testing and Materials) D4824 có thể được sử dụng để xác định độ axit của zeolit được cải biến. Ngắn gọn là, thử nghiệm này sử dụng sự hấp phụ hóa học amoniac để xác định độ axit của zeolit được cải biến trong đó hệ đo thể tích được sử dụng để thu được lượng amoniac được hấp phụ hóa học.

Theo một số phương án, các zeolit được cải biến có thể là các zeolit được thấm muối vô cơ và/hoặc oxit của chúng. Theo một số phương án, các muối vô cơ thích hợp để sử dụng trong sản xuất các zeolit được cải biến được mô tả ở đây có thể bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, các muối phosphat, sulfat, molybdat, tungstat, stanat, antimonat, và các muối tương tự, và kết hợp bất kỳ của chúng, với cation canxi, natri, magie, nhôm, kali, và các ion tương tự, và kết hợp bất kỳ của chúng. Bằng cách ví dụ không giới hạn, theo một số phương án, các zeolit được cải biến có thể được sản xuất với các hợp chất natri phosphat (ví dụ, mononatri phosphat (NaH_2PO_4), dinatri phosphat (Na_2HPO_4), và trinatri phosphat (Na_3PO_4)), các hợp chất kali phosphat, các hợp chất

natri nhôm phosphat (ví dụ, $\text{Na}_8\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_4$), và các kết hợp bất kỳ của chúng.

Theo một số phương án, các zeolit được cải biến thích hợp để sử dụng làm các chất xúc tác khử nước được mô tả ở đây có thể được thấm muối vô cơ và/hoặc oxit của chúng ở nồng độ nằm trong khoảng từ giới hạn dưới là khoảng 0,1 mmol, 0,2 mmol, hoặc 0,4 mmol trên một gam zeolit được cải biến đến giới hạn trên khoảng 1,0 mmol, 0,8 mmol, hoặc 0,6 mmol trên một gam zeolit được cải biến, và trong đó nồng độ có thể nằm trong khoảng từ giới hạn dưới bất kỳ đến giới hạn trên bất kỳ và bao gồm tập hợp con bất kỳ giữa đó. Bằng cách ví dụ không giới hạn, các zeolit loại ZSM-5 được thấm thích hợp để sử dụng cho các phản ứng khử nước được mô tả ở đây có thể là zeolit loại Na/KZSM-5 được thấm hợp chất natri phosphat, trong đó tỷ lệ giữa ion natri và ion kali là khoảng 1:10 hoặc lớn hơn. Bắt đầu với việc zeolit loại ZSM-5 được tổng hợp bằng cách sử dụng cation tetrapropylamoni làm chất khuôn, chất này khi gia nhiệt sẽ tạo ra zeolit loại HZSM-5. Sau khi trao đổi ion với muối natri, thu được zeolit NAZSM-5. Khi được thấm kali phosphat, thu được zeolit loại Na/KZSM-5.

Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này sẽ biết rõ các bước bổ sung để điều chế các zeolit được cải biến bằng cách trao đổi ion và/hoặc thấm. Ví dụ, bước làm khô và/hoặc nung có thể cần thiết để, trong số những cái khác, loại bỏ nước ra khỏi các lỗ xốp và/hoặc chuyển hóa các muối thành các oxit của chúng. Hơn nữa, việc bảo quản hợp lý có thể cần thiết để, trong số những cái khác, ngăn chặn các zeolit được cải biến khỏi bị khử hoạt tính ít nhất một phần trong quá trình bảo quản. Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ “nung” chỉ quy trình qua đó chất xúc tác zeolit được đem xử lý nhiệt với sự có mặt của không khí để loại bỏ các chất dễ bay hơi.

Theo một số phương án, các chất xúc tác rắn khử nước thích hợp để sử dụng làm các chất xúc tác khử nước được mô tả ở đây có thể có diện tích bề mặt cao. Theo một số phương án, các chất xúc tác rắn khử nước thích hợp để sử dụng làm các chất xúc tác khử nước được mô tả ở đây có thể có diện tích bề mặt khoảng 100 m²/g hoặc lớn hơn. Theo một số phương án, các chất xúc tác rắn khử nước thích hợp để sử dụng làm các chất xúc tác khử nước được mô tả ở đây có thể có diện tích bề mặt nằm trong khoảng từ giới hạn dưới khoảng 100 m²/g, 125 m²/g, 150 m²/g, hoặc 200 m²/g đến giới hạn trên khoảng 500 m²/g, 400 m²/g, 300 m²/g, hoặc 250 m²/g, và trong đó diện tích bề mặt có

thể nằm trong khoảng từ giới hạn dưới bất kỳ đến giới hạn trên bất kỳ và bao gồm tập hợp con bất kỳ nằm trong đó.

Theo một số phương án, các chất xúc tác khử nước được mô tả ở đây có thể có mặt trong các phản ứng khử nước được mô tả ở đây với tỷ lệ mol giữa chất xúc tác và chất phản ứng/chất trung gian là khoảng 1:1000 hoặc lớn hơn. Theo một số phương án, các chất xúc tác khử nước được mô tả ở đây có thể có mặt trong các phản ứng khử nước được mô tả ở đây với tỷ lệ mol giữa chất xúc tác và chất phản ứng/chất trung gian nằm trong khoảng từ giới hạn dưới khoảng 1:1000, 1:500, hoặc 1:250 đến giới hạn trên khoảng 1:1, 1:10, hoặc 1:100, và trong đó tỷ lệ mol này có thể nằm trong khoảng từ giới hạn dưới bất kỳ đến giới hạn trên bất kỳ và bao gồm tập hợp con bất kỳ nằm trong đó.

Theo một số phương án, phản ứng khử nước có thể sử dụng nhiều hơn một loại chất xúc tác khử nước được mô tả ở đây. Theo một số phương án, tỷ lệ khối lượng của hai chất xúc tác khử nước có thể là khoảng 1:10 hoặc lớn hơn. Theo một số phương án, tỷ lệ khối lượng giữa hai chất xúc tác khử nước có thể nằm trong khoảng từ giới hạn dưới khoảng 1:10, 1:5, 1:3, hoặc 1:1 đến giới hạn trên khoảng 10:1, 5:1, 3:1, hoặc 1:1, và trong đó tỷ lệ khối lượng này có thể nằm trong khoảng từ giới hạn dưới bất kỳ đến giới hạn trên bất kỳ và gồm cả tập hợp con bất kỳ trong đó. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này qua phân bổ cục này sẽ hiểu được sự mở rộng của các tỷ lệ này đến ba hoặc nhiều chất xúc tác khử nước được mô tả ở đây.

Theo một số phương án, phản ứng khử nước hữu dụng trong các quy trình phản ứng theo sáng chế có thể được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ giới hạn dưới khoảng 100°C, 150°C, hoặc 200°C đến giới hạn trên khoảng 500°C, 400°C, hoặc 350°C, và trong đó nhiệt độ có thể nằm trong khoảng từ giới hạn dưới bất kỳ đến giới hạn trên bất kỳ và bao gồm tập hợp con bất kỳ trong đó.

Các chất ức chế trùng hợp có thể được sử dụng kết hợp với các phản ứng khử nước được mô tả ở đây để ngăn chặn sự trùng hợp của các axit carboxylic không bão hòa tại vị trí α , β hoặc các este của chúng được tạo ra trong quy trình phản ứng. Theo một số phương án, các chất ức chế trùng hợp có thể được đưa vào quy trình phản ứng theo sáng chế, ví dụ trong thành phần ban đầu, trong bước phản ứng este hóa, và kết hợp bất kỳ của chúng. Các ví dụ về các chất ức chế trùng hợp có thể gồm, nhưng không chỉ

giới hạn ở, 4-metoxi phenol, 2,6-di-tert-butyl-4-metylphenol, các phenol có trở ngại không gian.

Trong một số trường hợp, phản ứng khử nước theo sáng chế có thể được thực hiện mà không có mặt nền zeolit bất kỳ được mô tả ở đây và chỉ có mặt hợp chất hóa học bổ sung trên nền các vật liệu như thủy tinh, gốm, porcelain, hoặc vật liệu kim loại có trong bình phản ứng và phản ứng khử nước không có nền zeolit này được cho là có sự chuyển hóa axit lactic thấp hơn và độ đặc hiệu giảm đối với axit carboxylic không bão hòa ở vị trí α, β .

Theo một số phương án, phản ứng khử nước theo sáng chế có thể có hiệu quả chuyển hóa khoảng 40% hoặc lớn hơn, theo một số phương án khoảng 50% hoặc lớn hơn, theo một số phương án khoảng 55% hoặc lớn hơn, theo một số phương án khoảng 60% hoặc lớn hơn, theo một số phương án khoảng 65% hoặc lớn hơn, theo một số phương án khoảng 70% hoặc lớn hơn, theo một số phương án khoảng 75% hoặc lớn hơn, theo một số phương án khoảng 80% hoặc lớn hơn, theo một số phương án khoảng 85% hoặc lớn hơn, theo một số phương án khoảng 90% hoặc lớn hơn, theo một số phương án khoảng 95% hoặc lớn hơn, theo một số phương án khoảng 98% hoặc lớn hơn, hoặc theo một số phương án khoảng 99% hoặc lớn hơn.

Theo một số phương án, độ chọn lọc của phản ứng khử nước theo sáng chế có thể dẫn đến sự sản xuất các axit carboxylic không bão hòa ở vị trí α, β và/hoặc các este của chúng với lượng bằng 40% khối lượng hoặc lớn hơn trong sản phẩm, theo một số phương án 50% khối lượng hoặc lớn hơn trong sản phẩm, theo một số phương án 55% khối lượng hoặc lớn hơn trong sản phẩm, theo một số phương án 60% khối lượng hoặc lớn hơn trong sản phẩm, theo một số phương án 65% khối lượng hoặc lớn hơn trong sản phẩm, theo một số phương án 70% khối lượng hoặc lớn hơn trong sản phẩm, theo một số phương án 75% khối lượng hoặc lớn hơn trong sản phẩm, theo một số phương án 80% khối lượng hoặc lớn hơn trong sản phẩm, theo một số phương án 85% khối lượng hoặc lớn hơn trong sản phẩm, theo một số phương án 90% khối lượng hoặc lớn hơn trong sản phẩm, theo một số phương án 95% khối lượng hoặc lớn hơn trong sản phẩm, theo một số phương án 98% khối lượng hoặc lớn hơn trong sản phẩm, và theo một số phương án 99% khối lượng hoặc lớn hơn trong sản phẩm.

Cần hiểu rằng hiệu suất chuyển hóa và/hoặc độ chọn lọc của phản ứng khử nước là tùy thuộc vào, trong số những yếu tố khác, việc điều chỉnh nhiệt độ nung chất xúc tác nếu có áp dụng việc nung này, thành phần của chất xúc tác khử nước, nồng độ của các chất phản ứng, và/hoặc các chất trung gian, và/hoặc thời gian tiếp xúc giữa các chất phản ứng và/hoặc các chất trung gian và các chất xúc tác dehydroxyl hóa và/hoặc este hóa.

Trong một số trường hợp, đã quan sát thấy rằng sự luyện kim thiết bị phản ứng có thể tác động bất lợi đến độ chọn lọc axit acrylic trong phản ứng khử nước axit lactic. Không giới hạn bởi giả thuyết bất kỳ, nguyên liệu axit lactic được tin là có thể gây ra sự ăn mòn thành thiết bị phản ứng dẫn đến sự xói mòn các thành phần kim loại từ thành thiết bị phản ứng. Ví dụ, nếu thiết bị phản ứng thép không gỉ được sử dụng trong phản ứng khử nước, các thành phần kim loại như niken, crom và sắt có thể xói mòn đi vào dòng sản phẩm và/hoặc tích tụ lên chất xúc tác khử nước, các thành phần này có thể, ví dụ, được phát hiện bằng cách sử dụng cách phân tích plasma ghép cặp cảm ứng (inductively coupled plasma - ICP). Các kim loại được xói mòn này có thể tác động như là chất xúc tác có khả năng tạo thành các sản phẩm phụ. Ví dụ, niken được giải phóng từ thành của thiết bị phản ứng thép không gỉ có thể tác động như là chất xúc tác hydro hóa dẫn đến sự tạo thành axit propionic từ axit acrylic. Tương tự, sắt được giải phóng từ thành của thiết bị phản ứng thép không gỉ có thể hoạt động như là chất xúc tác decarboxyl hóa dẫn đến sự tạo thành axetaldehyt. Ngoài ra, một số thành phần bị xói mòn từ thành thiết bị phản ứng có thể dẫn đến sự trùng hợp axit lactic và axit acrylic. Do đó, theo một số phương án, các vật liệu tạo thiết bị phản ứng có thể được chọn để chống lại được sự ăn mòn do nguyên liệu hoặc do sản phẩm được tạo thành bởi phản ứng khử nước có xúc tác. Các ví dụ về các vật liệu tạo thiết bị phản ứng thích hợp mà có thể giảm nhẹ sự xúc tác không mong muốn có thể bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, titan, thép không gỉ được silan hóa, thạch anh, và các chất tương tự. Thiết bị phản ứng này với mức độ ăn mòn giảm có thể tạo độ chọn lọc cao hơn đối với axit acrylic và giảm sự tạo thành sản phẩm phụ.

Các hệ thống thích hợp bất kỳ có thể được sử dụng kết hợp với việc thực hiện phản ứng khử nước theo sáng chế. Theo một số phương án, các hệ thống thích hợp để sử dụng kết hợp với việc thực hiện các quy trình phản ứng theo sáng chế có thể bao gồm

các thiết bị phản ứng và tùy ý gồm ít nhất một trong số các thiết bị gia nhiệt trước (ví dụ, để gia nhiệt trước các thành phần ban đầu, các dung môi, các chất phản ứng, và các chất tương tự), các bơm, các bộ trao đổi nhiệt, các thiết bị ngưng tụ, các thiết bị xử lý nguyên liệu, và các thiết bị tương tự, và kết hợp bất kỳ của các thiết bị này. Ví dụ về các thiết bị phản ứng thích hợp có thể bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, các thiết bị phản ứng gián đoạn, các thiết bị phản ứng dòng chảy (plug-flow reactors), các thiết bị phản ứng bình khuấy liên tục, các thiết bị phản ứng được nhồi đệm, các thiết bị phản ứng kiểu huyền phù đặc, các thiết bị phản ứng đệm cố định, các thiết bị phản ứng kiểu tầng sôi, và các loại tương tự. Theo một số phương án, các thiết bị phản ứng có thể có một tầng hoặc nhiều tầng. Hơn nữa, theo một số phương án, các quy trình phản ứng theo sáng chế có thể được thực hiện gián đoạn từng mẻ, bán liên tục, liên tục, hoặc dạng lai bất kỳ của chúng.

Như nêu trên, phản ứng khử nước có thể được tiến hành trong pha lỏng và/hoặc pha hơi. Do đó, các khí mang (ví dụ, argon, nitơ, cacbon dioxit, và các chất tương tự) có thể được sử dụng kết hợp với phản ứng khử nước và/hoặc các hệ thống được mô tả ở đây. Theo một số phương án, phản ứng khử nước có thể được tiến hành trong pha lỏng và/hoặc pha hơi, pha này, theo một số phương án, có thể về cơ bản là một khí trơ duy nhất (ví dụ, khí mang này chứa trên khoảng 90% khí mang duy nhất) hoặc hỗn hợp của nhiều khí trơ. Theo một số phương án, phản ứng khử nước có thể được tiến hành trong pha lỏng và/hoặc pha hơi mà, theo một số phương án, có thể về cơ bản là cacbon dioxit (ví dụ, khí mang này chứa trên khoảng 90% cacbon dioxit).

Theo một số phương án, phản ứng khử nước theo sáng chế có thể tiến hành ở vận tốc không gian khối lượng theo giờ (weight hour space velocity - “WHSV”) là từ khoảng $0,2 \text{ giờ}^{-1}$ đến khoảng $1,5 \text{ giờ}^{-1}$, hoặc tốt hơn nữa là từ khoảng $0,5 \text{ giờ}^{-1}$ đến khoảng $1,2 \text{ giờ}^{-1}$.

Theo một số phương án, sản phẩm của phản ứng khử nước theo sáng chế có thể gồm các axit carboxylic không bão hòa ở vị trí α, β và/hoặc các este của chúng và các thành phần khác (ví dụ, các dung môi, các chất ức chế trùng hợp, các sản phẩm phụ, các chất phản ứng không phản ứng, các chất xúc tác dehydroxyl hóa, và/hoặc các chất xúc tác este hóa). Do đó, sản phẩm của phản ứng khử nước theo sáng chế có thể được tách

và/hoặc được tinh chế thành các thành phần của sản phẩm (gồm hỗn hợp của các thành phần). Theo một số phương án, dung môi có thể được tách ra khỏi sản phẩm của phản ứng khử nước theo sáng chế và được tuần hoàn lại để tái sử dụng. Thuận lợi là, các dung môi tuần hoàn lại có thể tạo ít chất thải và giảm chi phí sản xuất các axit carboxylic không bão hòa tại vị trí α, β và/hoặc các este của chúng.

Các kỹ thuật thích hợp để tách và/hoặc tinh chế có thể bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, cất, chiết, chiết phản ứng, hấp thụ, hấp phụ, cất phần nhẹ, kết tinh, bay hơi, thăng hoa, tách kiểu khuếch tán, tách kiểu bọt hấp thụ, tách kiểu màng, tách kiểu hạt-lông, và các phương pháp tương tự, và kết hợp bất kỳ của chúng.

Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này với lợi ích từ phần bộc lộ này sẽ cũng hiểu rằng ít nhất một số trong số các chất xúc tác khử nước khác nhau được mô tả ở đây có thể được hồi phục tại chỗ hoặc ngoại chỗ. Ví dụ, theo một số phương án, các zeolit và/hoặc các zeolit được cải biến có thể được hồi phục ở nhiệt độ cao với sự có mặt của oxy (ví dụ, không khí hoặc oxy được pha loãng trong khí trơ).

Để tạo điều kiện hiểu rõ hơn sáng chế, các ví dụ dưới đây về các phản ứng được ưu tiên hoặc các phương án được lấy làm đại diện được nêu. Các ví dụ dưới đây sẽ không được hiểu là làm giới hạn, hoặc xác định phạm vi của sáng chế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Bảng 1 cung cấp các công thức cho một số tính toán được sử dụng trong toàn bộ phần ví dụ này.

Định lượng các chất phản ứng:

Hai mẫu khác nhau của các mẫu axit lactic trên cơ sở sinh học (ADM LA-FCC và ADM LA-HS USP) nhận được từ Archer Daniels Midland Company (Chicago, Illinois, USA) được phân tích bằng cách sử dụng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) và phương pháp đo phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) để xác định phần trăm tương đối của axit lactic và dạng dimer của nó (lactit). Thiết bị HPLC Shimadzu 10A được vận hành với bộ dò SPD-10A UV-vùng nhìn thấy (210 nm) và cột Phenomenex Synergi 4m Fusion-RP 80 Å x 4,6 mm. Pha động là dung dịch nước (natri) phosphoric 10 mM. Một ml mẫu (dung dịch nước axit lactic 20%) được bơm vào cột.

Hai đỉnh với thời gian lưu là 1,92 và 6,92 phút được thấy trong biên dạng HPLC (Fig.2). Đỉnh thứ nhất ở 1,92 phút là có thể quy cho phân đoạn axit lactic và đỉnh thứ hai ở 6,92 phút là có thể quy cho phân đoạn lactit. Dựa vào việc phân tích HPLC này, đã xác định được rằng mẫu ADM FCC chứa 63,0% axit lactic, 35,6% lactit và 1,5% vật chất chưa biết trong khi các mẫu ADM HS-USP chứa 63,4% axit lactic, 34,8% lactit và 1,8% vật chất chưa biết.

Điều chế nguyên liệu:

Axit lactic trên cơ sở sinh học có trên thị trường có nồng độ khoảng 88%. Tuy nhiên, do giới hạn cân bằng giữa monome axit lactic và các oligome của nó, chỉ khoảng 72% axit lactic là có sẵn dưới dạng monome. Hợp chất cacbon còn lại hầu hết là dưới dạng lactit và một phần nhỏ là dưới dạng các oligome cao hơn. Lactit và các oligome mạch dài hơn được tạo thành trong bước bay hơi cuối cùng của quy trình sản xuất axit lactic trên cơ sở sinh học. Các phản ứng khử nước có xúc tác theo sáng chế được thực hiện với nguyên liệu 5-60% axit lactic, mà cần pha loãng sản phẩm axit lactic 88% có trên thị trường. Để xác định cân bằng cacbon hoàn toàn và chính xác, nguyên liệu được pha loãng được đem xử lý nhiệt để chuyển hóa tất cả lactit và các oligome khác thành axit lactic dạng monome.

Dung dịch nguyên liệu axit lactic loãng được nạp vào bình đáy tròn và khuấy bằng thanh khuấy từ trong khi xử lý nhiệt. Khi nhiệt độ đạt đến 80°C, dung dịch được giữ ở nhiệt độ đó trong 15 giờ. Sau 15 giờ xử lý nhiệt, nồng độ lactit trở nên hầu như không đáng kể. Dung dịch axit lactic được xử lý nhiệt này được sử dụng trong các phản ứng khử nước có xúc tác để tạo ra axit acrylic. Nhằm mục đích điều chế thể tích lớn nguyên liệu axit lactic, việc xử lý nhiệt dung dịch nguyên liệu loãng có thể được thực hiện trong máy lắc ủ. Fig.3 thể hiện biểu đồ sắc ký của mẫu axit lactic trên cơ sở sinh học có trên thị trường chứa lactit và sự biến mất của đỉnh lactit khi xử lý nhiệt. Cũng được thể hiện trên FIG.này là biểu đồ sắc ký của dung dịch nước lactit từ Sigma Aldrich Chemicals (LT2%). Loại chất đồng phân đối ảnh axit lactic [D (-) axit lactic hoặc L (+) axit lactic] hoặc độ tinh khiết về mặt đồng phân đối ảnh không ảnh hưởng đến độ chọn lọc phản ứng khử nước thành axit acrylic.

Phổ NMR proton (^1H) của các mẫu axit lactic trên cơ sở sinh học ADM LA-FCC

và AMD LA-HS USP thu được trên phổ kế Bruker AV-360. Các mẫu (16 lần quét) được chạy ở tần số 360 mhz đối với nhân ^1H . Fig.4A và Fig.4B là các ví dụ về các phổ ^1H lần lượt đối với axit lactic và lactit.

Định lượng các sản phẩm của phản ứng khử nước axit lactic:

Thiết bị sắc ký khí (Hệ GC – Agilent 7890A) với cột mao dẫn FFAP được sử dụng để định lượng 2,3 pentandion, hydroxyaxeton, axit axetic, axit propionic và axit acrylic trong các sản phẩm của phản ứng khử nước axit lactic. Thiết bị GC được vận hành bằng cách sử dụng các thông số dưới đây: Nhiệt độ bơm: 250°C; Nhiệt độ dò: 300°C; Lưu lượng khí: 400 ml/phút; lưu lượng H_2 : 44 ml/phút; Lưu lượng He 30 ml/phút; Nhiệt độ lò: 40°C trong 2 phút, 20°C/phút đến 220°C, và giữ 5 phút; thể tích bơm: 1 ml và tỷ lệ tách 25:1. Trong các điều kiện vận hành này, có thể tách và dò axit acrylic, hydroxyl axeton, axit propionic, 2,3-pentandion và axit axetic (Fig.5). Độ chọn lọc mol của axit acrylic và các sản phẩm khác được tính toán như sau: Độ chọn lọc = Diện tích sản phẩm / Tổng diện tích của các sản phẩm. Các diện tích đầu tiên được hiệu chỉnh bằng các yếu tố đáp ứng được xác định được xác định bằng cách sử dụng các đường cong hiệu chỉnh. Thời gian lưu đối với axetaldehyt, 2,3-pentandion, hydroxyl axeton, axit axetic, axit propionic và axit acrylic được xác định lần lượt là 2,0 phút, 3,4 phút, 4,9 phút, 8,0 phút, 8,6 phút, và 9,2 phút. Yếu tố đáp ứng đối với axetaldehyt, 2, 3-pentandion, hydroxyl axeton, axit axetic, axit propionic và axit acrylic được xác định lần lượt là 1,23, 1,14, 1,54, 1,00, 1,62 và 1,34. Khi tính tổng diện tích của các sản phẩm, hai đỉnh chưa biết ở 12,2 và 12,3 phút được loại trừ vì các đỉnh này có liên quan đến axit lactic.

Nạp chất xúc tác, cài đặt thiết bị phản ứng và chạy phản ứng:

Thể tích chất xúc tác được đo sử dụng ống khắc độ và khối lượng của nó được xác định theo trọng lực. Vật liệu trơ như len thủy tinh, hạt sứ, hạt nhôm oxit và len titan được sử dụng để làm nền hỗ trợ đệm xúc tác. Vật liệu trơ tương tự cũng được sử dụng trên mặt của đệm xúc tác để tác dụng như là vùng gia nhiệt sơ bộ để bay hơi nguyên liệu lỏng. Nền hỗ trợ này được chèn vào đầu tiên và chất xúc tác được từ từ rót vào trên mặt nền này. Thiết bị phản ứng được gõ nhẹ để dàn xếp đệm xúc tác. Đệm xúc tác được bố trí trong tâm của lò nung. Cửa vào và cửa ra của các dòng nước làm nguội được nối với

áo ngưng được bố trí dưới cửa ra của thiết bị phản ứng để thu hồi tất cả các phần ngưng ở nhiệt độ 2°C sử dụng hệ tuần hoàn nước lạnh. Đầu vào dịch lỏng được điều chỉnh sao cho nó có thể phân phối nguyên liệu thẳng vào vùng gia nhiệt sơ bộ nằm phía trên đệm chất xúc tác. Cặp nhiệt điện được đặt ở vùng giữa của thiết bị phản ứng để theo dõi nhiệt độ phản ứng. Toàn bộ thiết bị phản ứng được đảm bảo trong lò nung và sự kết nối được ghép cặp ở mỗi nối 'T' trong đó nguyên liệu lỏng và khí mang trợ được trộn trước khi đi vào thiết bị phản ứng. Lỗ hở ở nắp và đáy của lò nung được bao phủ bằng vật liệu cách nhiệt để ngăn chặn tổn thất nhiệt bất kỳ. Dòng nguyên liệu lỏng và khí mang trợ được bắt đầu ở mức mong muốn khi nhiệt độ phản ứng đích đạt được. Các phần ngưng được thu gom và phân tích bằng HPLC ngoại tuyến và các sản phẩm không thể ngưng tụ được phân tích bằng cách sử dụng GC trực tuyến. Hình thức chạy ngắn đối với phản ứng khử nước được chạy trong 4 giờ trong khi các sản phẩm phản ứng được thu gom trong mỗi giờ. Số liệu phân tích được sử dụng để ước lượng sự chuyển hóa chất phản ứng, độ chọn lọc các sản phẩm và cân bằng cacbon.

Sơ đồ đơn giản hóa việc cài đặt thiết bị phản ứng được thể hiện trên Fig.6. Thiết bị phản ứng có thể được làm từ vật liệu cấu tạo bất kỳ như thép không gỉ, thạch anh, titan, hoặc các hợp kim kim loại. Nếu thiết bị phản ứng được làm từ thép không gỉ thì ưu tiên là cải biến bề mặt trong của thiết bị phản ứng thép không gỉ này bằng chất kết hợp silan (silane coupling agent - SCA), (3-mercaptopropyl) trimetoxysilan vì bề mặt thép không gỉ không được tạo chức năng có thể can thiệp vào phản ứng và có thể dẫn đến sự tăng các sản phẩm phụ không mong muốn như axit propionic. Bề mặt thạch anh đã được phát hiện là có tính phản ứng nhất định với axit lactic và không hoàn toàn trơ đối với phản ứng. Tuy nhiên, tốt hơn là sử dụng thiết bị phản ứng được làm từ thạch anh.

Việc lắp và bịt thích hợp được sử dụng để hoàn thiện chỗ liên kết và ngăn chặn sự rò rỉ bất kỳ. Thiết bị phản ứng có thể được vận hành theo phương thức cấp liệu nhỏ giọt, trong đó các giọt nguyên liệu lỏng được nhỏ giọt lên đệm xúc tác hoặc theo phương thức cấp liệu dạng hơi, trong đó nguyên liệu lỏng được bay hơi trong vùng gia nhiệt sơ bộ trước khi đi vào tiếp xúc với đệm xúc tác.

Các chất xúc tác zeolit được sử dụng theo sáng chế:

Các chất xúc tác zeolit được sử dụng theo sáng chế thu được từ một số nhà cung cấp khác nhau. Chi tiết về các zeolit khác nhau được sử dụng trong thử nghiệm này được cung cấp trong bảng 2. Kết quả phân tích nguyên tố đối với một số zeolit có bán trên thị trường được chọn được cung cấp trên bảng 3.

Cải biến chất xúc tác zeolit:

Chất xúc tác được sử dụng trong sáng chế được đem thực hiện phản ứng trao đổi ion hoặc được đem thấm muối hoặc cả trao đổi ion và thấm muối trước khi sử dụng chúng trong phản ứng khử nước axit lactic để tạo ra axit acrylic. Danh pháp các zeolit khác nhau được sử dụng trong toàn bộ bản mô tả này cung cấp các chi tiết về các cải biến được tạo ra đối với zeolit này. Ngắn gọn là, chữ cái đầu tiên hoặc hai chữ cái đầu tiên chỉ nguyên tố không tạo khung kết hợp với zeolit. Ví dụ, tên HZSM-5 thể hiện rằng nó là zeolit ZSM-5 với proton (H^+) là nguyên tố không tạo khung. Tên NaZSM-5 thể hiện rằng nó là zeolit ZSM-5 với natri (Na^+) là cation không tạo khung. 3xNa-ZSM-5 là zeolit được đem trao đổi ion với muối natri ba lần. Zeolit gốc được sử dụng trong phản ứng trao đổi ion có thể là HZSM-5 (trong đó H^+ được trao đổi với Na^+) hoặc KZSM-5 (trong đó K^+ được trao đổi với Na^+). 7,1% khối lượng $Na_2HPO_4 - 3xNa-ZSM-5$ là zeolit được đem thực hiện phản ứng trao đổi ion ba lần sau đó được thấm với 1,1% khối lượng Na_2HPO_4 .

Công cụ đặc trưng hóa:

Một số kỹ thuật được sử dụng trong sáng chế để đánh giá các tính chất, các zeolit mới, các zeolit được trao đổi ion, các zeolit được thấm muối và các zeolit mới và các zeolit đã sử dụng. Các kỹ thuật đặc trưng hóa zeolit này bao gồm kỹ thuật giải hấp thụ được lập trình theo nhiệt độ (Temperature Programmed Desorption - TPD), kỹ thuật cộng hưởng từ hạt nhân (Nuclear Magnetic Resonance - NMR), kỹ thuật nhiễu xạ tia X (X-Ray Diffraction - XRD), kỹ thuật phân tích nhiệt trọng (Thermogravimetric analysis - TGA), và kỹ thuật phân tích diện tích bề mặt và thể tích lỗ xốp (phân tích BET) và kỹ thuật plasma ghép cặp cảm ứng (Inductively Coupled Plasma - ICP) để xác định thành phần nguyên tố.

Kỹ thuật giải hấp thụ được lập trình theo nhiệt độ (TPD):

Các phép đo NH₃-TPD được thực hiện với thiết bị Micromeritics Autochem 2920 đối với một số mẫu zeolit để nghiên cứu biên dạng độ axit của chúng. Trong phép đo điển hình, ~0,5 g mẫu được sử dụng. Loại NH₃ được đo sử dụng bộ dò dẫn nhiệt (thermal conductivity detector - TCD). Các điều kiện xử lý nhiệt sơ bộ và phân tích được tổng kết như sau: (1) Xử lý nhiệt sơ bộ/làm khô: Nhiệt độ được nâng từ từ lên 450°C với tốc độ 10°C/phút và được giữ trong 60 phút dưới dòng khí He (50 cc/phút); (2) sự hấp thụ NH₃: Sau khi làm nguội xuống 50°C, NH₃ được nạp vào ống mẫu (20 cc/phút) trong 60 phút; (3) Giải hấp thụ sơ bộ: Khí được chuyển sang He và nhiệt độ được tăng từ từ lên 150°C ở tốc độ 10°C/phút và giữ trong 80 phút để loại bỏ NH₃ được hấp thụ vật lý; và (4) TPD: Tăng từ từ nhiệt độ lên 650°C với tốc độ tăng 5°C/phút và giữ trong 60 phút.

Quy trình này là điển hình trong số các quy trình được phát hiện trong các tài liệu tham khảo được công bố để đặc trưng hóa hoạt tính của các zeolit. Định giải hấp thụ nhiệt độ thấp điển hình được kết hợp với tính axit Lewis, trong khi định nhiệt độ cao được kết hợp với tính axit Brønsted. Các kết quả này có thể có phần không rõ ràng bởi sự ảnh hưởng của việc tái hấp thụ và các động lực khác của đệm được nhồi. Do đó, các kết quả thường được phân tích về mặt định tính hơn là về mặt định lượng.

Cộng hưởng từ hạt nhân (NMR):

Tất cả các thử nghiệm NMR trạng thái rắn đều được thực hiện trên thiết bị Bruker AV300. Kỹ thuật NMR là hữu dụng trong việc theo dõi sự kết hợp của một hoặc cation khác làm cation không tạo khung trong zeolit và cả sự chuyển pha của muối kiềm được thấm vào các vật liệu zeolit.

Nhiều xạ tia X (XRD):

Đoạn dưới đây là mô tả chung về XRD từ internet và Wikipedia. Nhiễu xạ bột tia X (XRD) là kỹ thuật phân tích nhanh chóng chủ yếu được dùng để nhận diện pha của vật liệu tinh thể và có thể cung cấp thông tin về kích thước tế bào đơn vị. Vật liệu được phân tích được nghiền mịn, đồng nhất hóa, và thành phần khối trung bình được xác định. Nó là công cụ được sử dụng để nhận diện cấu trúc nguyên tử và phân tử của tinh thể, trong đó nguyên tử của tinh thể khiến cho chùm tia X tới nhiễu xạ thành nhiễu

hướng đặc trưng. Bằng cách đo các góc và các cường độ của các chùm được nhiễu xạ này, thiết bị đo tinh thể có thể tạo ra hình ảnh ba chiều của mật độ electron trong tinh thể. Từ mật độ electron này, các vị trí trung bình của các nguyên tử trong tinh thể có thể được xác định, cũng như thông tin về các liên kết hóa học, về sự hỗn loạn và các thông tin khác của chúng. Kỹ thuật tinh thể học tia X tinh thể đơn gồm ba bước cơ bản. Bước đầu tiên—và thường là khó bước khó khăn nhất—là thu tinh thể thích hợp của vật liệu cần nghiên cứu. Tinh thể này nên đủ lớn (thường là có tất cả các chiều lớn hơn 0,1 mm), tinh khiết về thành phần và hợp thức về cấu trúc, mà không có các khuyết tật bên trong đáng kể như các vết rạn hoặc sự tạo song tinh.

Trong bước thứ hai, tinh thể được đặt trong chùm tia X mạnh, thường có bước sóng duy nhất (tia X đơn sắc), tạo ra mô hình phản xạ hợp thức. Vì tinh thể được quay từ từ, các phản xạ trước đo biến mất và các phản xạ mới xuất hiện; cường độ của từng vết được ghi lại ở từng hướng của tinh thể. Nhiều bộ số liệu có thể phải được thu thập, với mỗi bộ số liệu, việc bao phủ nhẹ trên một nửa chuyển động quay toàn bộ của tinh thể và thường chứa hàng chục nghìn ánh phản xạ.

Trong bước thứ ba, các số liệu này được kết hợp bằng cách tính toán với thông tin hóa học bổ sung để tạo ra và tinh chỉnh mô hình sắp xếp các nguyên tử trong tinh thể. Cuối cùng, mô hình được tinh chỉnh về sự sắp xếp nguyên tử—giờ được gọi là cấu trúc tinh thể—thường được lưu trữ trên cơ sở dữ liệu công khai.

Phân tích nhiệt trọng (TGA):

Phân tích TGA đối với chất xúc tác mới và đã sử dụng được thực hiện bằng thiết bị TA TGA 2050. Biên dạng TGA của mẫu mới chỉ ra sự giải hấp của vật liệu đã được hấp thụ vật lý từ bề mặt của chất xúc tác mới diễn ra ở nhiệt độ nhỏ hơn 200°C. Trong trường hợp các chất xúc tác mới, không có tổn hao về khối lượng sau 200°C. Biên dạng TGA đối với chất xúc tác đã sử dụng thể hiện biên dạng khác với tổn hao khối lượng diễn ra ở nhiệt độ lớn hơn 200°C. Giả định rằng tổn hao khối lượng diễn ra trong chất xúc tác đã sử dụng có thể quy cho tổn hao cacbon, một người có thể ước tính tổng mức lắng đọng cacbon trên bề mặt của chất xúc tác đã sử dụng và từ giá trị đó, có thể tính ngược lại tổng mức lắng đọng cacbon so với tổng mức cacbon được nạp vào thiết bị phản ứng.

Phương pháp Brunauer, Emmett và Teller (BET) để phân tích diện tích bề mặt:

Lý thuyết BET được dựa trên hiện tượng hấp phụ vật lý của các khí vào các bề mặt ngoài và trong vật liệu xốp. Vật liệu này mà được bao quanh bởi và cân bằng với một khí nhất định mà có nhiệt độ nhất định T , và có áp suất hơi tương đối P/P_0 , sẽ hấp phụ vật lý một lượng khí nhất định. Lượng khí được hấp phụ phụ thuộc vào áp suất hơi tương đối của nó và tỷ lệ với tổng bề mặt trong và ngoài của vật liệu. Để thu được diện tích bề mặt BET, các phép đo hấp phụ-giải hấp nitơ được thực hiện bằng cách sử dụng thiết bị Micrometrics ASAP 2020 ở 77K sau khi khử khí các mẫu ở 350°C trong 4 giờ sử dụng chân không.

Các kỹ thuật phổ phát xạ quang học plasma ghép cặp cảm ứng (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry - ICP-OES):

Các mẫu được thu từ các quy trình khác nhau theo sáng chế có thể được kiểm tra sử dụng phương pháp đo phổ phát xạ quang học plasma ghép cặp cảm ứng. Các mẫu được pha loãng đến dưới 5% chất hữu cơ sử dụng dung dịch axit nitric 2% loại chứa vết kim loại. ICP-OES tạo ra đường cong mà nằm trong khoảng từ 0,05 ppm đến 10ppm, do đó mẫu cần được pha loãng sao cho nồng độ phân tử đích nằm trong khoảng này. Nếu mẫu chứa các chất nền phức tạp bất kỳ hoặc các chất lỏng không tan, thì các chất này phải được thủy phân hoặc hóa tro trước khi được hòa tan. Sau đó các mẫu được đặt trong bộ lấy mẫu tự động được nối với ICP-OES, với sự kiểm soát chất lượng ở vị trí đầu tiên, giữa và cuối cùng. Sau đó, ICP-OES sẽ phân tích các chuẩn, tạo ra đường cong hiệu chuẩn, và phân tích các mẫu. Sau đó phần mềm sẽ tính ppm đối với mỗi chất được phát hiện, và từ đó nồng độ ban đầu của chất có thể được xác định dựa vào hệ số pha loãng khi mẫu được điều chế.

Ví dụ 1

Quy trình trao đổi ion và thẩm muối để cải biến các chất xúc tác zeolit

Dạng K của chất xúc tác zeolit L có kali là cation không tạo khung. Sau quy trình trao đổi ion được cung cấp dưới đây, có thể thay thế ion kali bằng ion natri để làm cation không tạo khung. 15 gam zeolit dạng K được hòa tan trong 200 ml dung dịch natri clorua

1M và được khuấy ở nhiệt độ trong phòng trong 6 giờ. Theo một phiên bản cải biến của quy trình trao đổi ion này, có thể tiến hành bước khuấy này ở 60°C trong một giờ hoặc trong tới 6 giờ. Khi kết thúc bước khuấy, zeolit L được lọc và quy trình được lặp lại ba lần. Khi kết thúc bước lọc lần thứ ba, dịch lọc được nung bằng cách nâng nhiệt độ từ từ đến 450°C trong thời gian 2 giờ và giữ ở 450°C trong 2 giờ. Vật liệu được nung được phân tích bằng cách sử dụng phép đo phổ NMR. Phổ NMR trạng thái rắn ^{27}Al và ^{23}Na đối với zeolit L dạng K mới và dạng được trao đổi 1X natri (1XNa-Zeolit-L) và dạng được trao đổi 3X natri (3XNa-Zeolit-L) được ghi lại. Kết quả được thể hiện trên Fig.7 chỉ ra rằng tín hiệu ^{27}Al NMR duy trì không đổi trong zeolit ngay cả sau ba phản ứng trao đổi ion với dung dịch NaCl. Mặt khác, tín hiệu ^{23}Na NMR không thể dò được trong zeolit dạng K mới. Tuy nhiên, zeolit L dạng K được trao đổi ion một lần hoặc được trao đổi ion ba lần với dung dịch natri clorua thể hiện sự xuất hiện đỉnh đặc trưng ^{23}Na trong phổ NMR (Fig.7). Quy trình trao đổi ion được mô tả trong ví dụ 1 này có thể được cải biến một cách thích hợp để đạt được sự trao đổi các cation không tạo khung trong các vật liệu nhôm silicat bất kỳ khác. Phương pháp trao đổi ion được cải biến có bước xử lý nhiệt trung gian bổ sung để cải thiện hiệu suất trao đổi ion. Phương pháp này được sử dụng để chuyển hóa dạng proton của các vật liệu ZSM-5 từ Zeolyst sang dạng natri và so sánh nó với natri ZSM5 từ Tricat. Phiên bản cải biến của quy trình trao đổi ion này dẫn đến tính chọn lọc axit acrylic được cải thiện nhưng nó không bao giờ được áp dụng cho Tricat Na-ZSM5 vì chất này đã ở dạng natri.

3XNa-Zeolit-L được cải biến tiếp bằng cách thấm 7,1% khối lượng $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ và nung ở 450°C. 7,1% khối lượng $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{XNa-Zeolit-L}$ thu được được sử dụng trong phản ứng khử nước pha hơi sử dụng axit lactic làm chất phản ứng ở 300°C và 350°C và phổ ^{31}P và ^{27}Al NMR của chất xúc tác mới và chất xúc tác đã sử dụng từ phản ứng khử nước axit lactic được thể hiện trên Fig.8.

Ví dụ 2

Phản ứng trao đổi ion với bo

Zeolit – L với kali là cation không tạo khung được gọi là zeolit dạng K-L được trao đổi ion với bo bằng cách xử lý nó với dung dịch H_3BO_3 5% hoặc thấm nó với 0,5

mmol dung dịch nước H_3BO_3 trên một gam Zeolit K-L. Trong thử nghiệm trao đổi ion, 7,5 gam zeolit dạng K-L được tạo huyền phù trong dung dịch nước 5% H_3BO_3 trong 6 giờ ở 60°C . Kết thúc bước khuấy, zeolit K-L được lọc và quy trình được lặp lại ba lần. Khi kết thúc bước lọc lần thứ ba, dịch lọc được nung bằng cách nâng nhiệt độ từ từ đến 450°C trong thời gian 2 giờ và giữ ở 450°C trong 2 giờ. Mẫu thu được được gọi là 1 X B Zeolit L. Theo khía cạnh khác của ví dụ này, 1 gam zeolit dạng K-L được thấm với 0,5 mmol dung dịch nước H_3BO_3 và vật liệu thu được được giữ ở nhiệt độ trong phòng trong 2 giờ sau đó là xử lý nhiệt ở 120°C trong hai giờ. Cuối cùng, zeolit dạng K-L được thấm axit boric được nung ở 450°C trong thời gian 2 giờ và được giữ ở 450°C trong 2 giờ. NMR trạng thái rắn ^{11}B được sử dụng để theo dõi sự kết hợp của bo làm cation không tạo khung vào zeolit dạng K-L gốc. Tiền chất, H_3BO_3 cho đỉnh rộng khoảng 4,3 ppm, và độ dịch chuyển quan sát được trong các mẫu zeolit được thấm bo là -3,6 ppm trong phổ NMR. Tín hiệu NMR tương tự cũng được thể hiện trong 1 X B Zeolit L (Fig.9).

Ví dụ 3

Phân tích giải hấp thụ được lập trình theo nhiệt độ

Fig.10 thể hiện các biên dạng giải hấp thụ được lập trình theo nhiệt độ (TPD) của ba mẫu zeolit khác nhau, cụ thể là Tosoh Zeolit Y-330 (dạng H), NaY (Zeolit CC428 từ Zeolyst), và Tosho Zeolit L (dạng K). Ba mẫu zeolit khác nhau này với ba nguyên tố không tạo khung khác nhau (H^+ , Na^+ và K^+) rõ ràng thể hiện các khác biệt rõ rệt về độ axit bề mặt của chúng như được xác định trong biên dạng TPD của chúng. Zeolit Y330 chứa proton làm nguyên tố không tạo khung và do đó được cho là có độ axit tổng cộng lớn nhất (yếu và mạnh). Hai kiểu vị trí axit (yếu và mạnh) được xác nhận đối với Y330 với hai đỉnh chồng chập rộng ở khoảng 250°C và 370°C , với cường độ hầu như bằng nhau. Ngược lại, đối với mẫu NaY, đỉnh thứ nhất (vị trí axit yếu) là nổi bật hơn với sự góp phần ít hơn nhiều từ đỉnh thứ hai. Điều này chỉ ra rằng các vị trí axit mạnh thể hiện dưới dạng H của zeolit Y có thể được trung hòa một cách hữu hiệu với sự kết hợp của Na qua sự trao đổi ion như trong zeolit NaY. Zeolit L – dạng K chỉ thể hiện đỉnh nhỏ ở 230°C tương ứng với các vị trí axit yếu và không thể hiện dấu hiệu của các vị trí axit

mạnh. Rõ ràng là, sự trao đổi ion với kali đã trung hòa một cách hữu hiệu các nhóm axit mạnh và yếu trong zeolit L.

Ví dụ 4

Biên dạng giải hấp thụ được lập trình theo nhiệt độ của dạng amoni của zeolit

Fig.11 thể hiện các biên dạng giải hấp thụ được lập trình theo nhiệt độ (TPD) của zeolit 341NHA dưới dạng amoni được ghi lại trước và sau trao đổi 3 x Na. Sự trao đổi 3 x Na được thực hiện như được mô tả trong ví dụ 1. Kết quả phân tích nguyên tố đối với zeolit 341NHA trước và sau trao đổi natri được nêu trong bảng 4. Hàm lượng natri của 341NHA gia tăng 60 lần sau khi trao đổi ion. Zeolit 341NHA dưới dạng amoni gốc của nó thể hiện hai đỉnh giải hấp thụ rộng, chồng chập bao phủ khoảng nhiệt độ rộng. Khi trao đổi 3 x Na, biên dạng TPD thể hiện đỉnh đơn tinh chế hơn ở khoảng 300°C. Điều này chứng minh rằng sự trao đổi bằng natri gây ra sự loại bỏ các vị trí axit mạnh nhưng vẫn có mặt các vị trí axit yếu đến vừa như trong zeolit NaY (ví dụ 3) hoặc zeolit Na-ZSM-5 (ví dụ 9).

Ví dụ 5

Tác dụng của việc thẩm kiểm đổi với biên dạng TPD

Hai zeolit kiểu Y mới từ Tosoh cụ thể là HSZ300-320NAA (Zeolit Y dưới dạng natri) và HSZ300-341341NHA (Zeolit Y dưới dạng amoni) được thẩm bằng K_2HPO_4 (mmol K_2HPO_4 /gam zeolit) sau đó là quy trình thẩm như trong ví dụ 1 và các biên dạng TPD của chúng được ghi lại. Các biên dạng TPD của zeolit 320NAA gốc và zeolit 341NHA thể hiện các đỉnh giải hấp thụ tương tự xung quanh 250-300°C, nhưng ở zeolit 341NHA, đỉnh giải hấp thụ là rộng hơn nhiều ở vùng nhiệt độ cao hơn (Fig.12). Điều này xác nhận sự có mặt của các vị trí axit mạnh hơn trên bề mặt của zeolit 341NHA gốc, mà đã được tạo thành từ nhóm amoni trong quá trình xử lý nhiệt sơ bộ trước khi ghi biên dạng TPD. Sau khi thẩm 1,0 mmol/g K_2HPO_4 , các đỉnh giải hấp trong biên dạng TPD được làm yếu đi đáng kể (giảm 98% trong zeolit 320NAA và giảm khoảng 95% trong zeolit 341NHA, điều này chứng minh tác động của việc nạp K_2HPO_4 đối với độ axit bề

mặt của các zeolit. Cũng được thể hiện trên Fig.12 là biên dạng TPD của zeolit NaY441.

Ví dụ 6

Biên dạng TPD của các zeolit modernit (CBV-10A) và faujasit (CC441)

Sự giải hấp NH_3 từ zeolit CBV-10A và CC441 gốc có đỉnh ở các nhiệt độ khác nhau với đỉnh giải hấp thụ NH_3 xảy ra ở 350°C đối với CBV-10A và ở 245°C đối với CC441, chỉ ra rằng các vị trí axit mạnh hơn có mặt trong CBV-10A (Fig.13). Hơn nữa, mẫu CBV-10A có đỉnh với diện tích lớn hơn đáng kể so với các mẫu CC441 tương ứng đối với cả mẫu zeolit gốc và mẫu được cải biến bằng phosphat. Sự thấm phosphat được thực hiện như được mô tả trong ví dụ 1. Lượng axit tương đối được xác định dựa trên tín hiệu TPD tích hợp đối với đỉnh với NaY CC441 được xem là đơn nhất. Lượng axit tương đối của CBV-10A được ước tính là 2,77. Sự thấm K_2HPO_4 làm giảm đáng kể giá trị này đến 0,17 từ mức 2,77. Điều này xác nhận sự giảm hữu hiệu tính axit bằng cách cải biến bao gồm thấm muối. Tuy nhiên, giá trị này vẫn cao hơn giá trị đối với chế phẩm zeolit 1,0 mmol/g $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{NaY}$ CC441 (0,04), điều này gợi ý rằng độ axit dư vẫn còn ngay cả khi nạp K_2HPO_4 vào chế phẩm zeolit NaY CBV-10A.

Fig.14 thể hiện các biên dạng TPD của zeolit NaYCC441 được cải biến bằng cách nạp kiềm khác nhau (1,0 NaH_2PO_4 , 0,5 K_2HPO_4 và 1,0 K_2HPO_4). Sự nạp kiềm được thực hiện như được mô tả trong ví dụ 1. Khi tổng lượng nạp kiềm được tăng lên, đỉnh giải hấp thụ ở $150\text{-}350^\circ\text{C}$ với vai ở $350\text{-}400^\circ\text{C}$) trở nên yếu hơn và 1,0 KH_2PO_4 thể hiện hầu như không có đỉnh đáng chú ý. Sự giải hấp có đỉnh ở khoảng 270°C đối với NaH_2PO_4 , trong khi ở khoảng 230°C đối với 0,5 KH_2PO_4 , điều này phản ánh một số khác biệt về cường độ axit giữa các zeolit NaY được cải biến này ngoài tổng lượng axit.

Fig.15 thể hiện tác dụng của việc nạp xesi axetat một mình hoặc kết hợp với K_2HPO_4 đối với biên dạng TPD của NaY CC441. Việc nạp 0,05 mmol CsAc/g zeolit làm giảm phần lớn độ axit bề mặt của NaY CC441 như được xác định từ biên dạng TPD. Lượng axit tương đối dựa trên diện tích đỉnh giảm từ 1,0 (cơ sở) xuống 0,23. Điều này chứng tỏ hiệu lực của sự cải biến xesi đối với độ axit bề mặt của zeolit NaY gốc. Việc nạp đồng thời CsAc và K_2HPO_4 còn làm giảm độ axit xuống $<0,01$, giá trị này có thể so

sánh với độ axit bề mặt của mẫu NaY 441 được nạp K_2HPO_4 ở mức 1,0 mmol/g.

Fig.16 thể hiện biên dạng NH_3 -TPD của zeolit NaY 441 trước và sau trao đổi ion với $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ và $BaSO_4$. Bốn muối sulfat kiềm ($MgSO_4$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $BaSO_4$, và K_2SO_4 được thấm theo quy trình chuẩn. Cả $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ và $BaSO_4$ đều loại bỏ độ axit ra khỏi bề mặt của zeolit NaY 441 như được đo bằng kỹ thuật NH_3 -TPD.

Ví dụ 7

Biên dạng NH_3 -TPD của zeolit NaY441 sau khi xông hơi và thấm.

Việc xử lý xông hơi được thực hiện trên zeolit NaY (CC441) trong lò dạng ống bằng cách thổi không khí đã bão hòa H_2O (áp suất ~ 20 Torr) ở $650^\circ C$ trong 6 giờ. Nhiệt độ của mẫu được gia tăng ở tốc độ $5^\circ C/phút$. NH_3 -TPD được thực hiện đối với zeolit NaY (CC441) đã được xông hơi ở $650^\circ C$ thể hiện sự giảm nhẹ của đỉnh NH_3 ở $250^\circ C$ biểu thị độ axit của zeolit giảm do sự loại nhôm ra khỏi khung của zeolit. Sự thấm vào zeolit NaY C441 được xông hơi bằng 1,0 mmol K_2HPO_4 đã loại bỏ hoàn toàn độ axit của zeolit NaY 441 được xông hơi như được đo bằng biên dạng NH_3 -TPD.

Ví dụ 8

Biên dạng TPD của các zeolit với tỷ lệ SiO_2/Al_2O_3 cao hơn

Zeolit HC1295 có tỷ lệ SiO_2/Al_2O_3 khoảng 10,8 và zeolit HC1296 có tỷ lệ SiO_2/Al_2O_3 khoảng 23,2. Các mẫu tỷ lệ SiO_2/Al_2O_3 cao hơn cho đỉnh giải hấp thụ NH_3 nhỏ hơn, điều này là hợp lý vì nhôm trong khung có bản chất thiếu điện tích mà điện tích này có thể được bù bằng các cation (ví dụ, Na^+ hoặc H^+). Mặt khác, mặc dù lượng axit toàn bộ của nó ít hơn nhưng các zeolit này với tỷ lệ SiO_2/Al_2O_3 cao hơn thể hiện là có các vị trí axit mạnh hơn so với zeolit CC441 với tỷ lệ SiO_2/Al_2O_3 thấp hơn. Trong khi việc giải hấp thụ từ các mẫu CC441 có đỉnh ở $250^\circ C$, việc giải hấp thụ từ các mẫu zeolit HC1295 và HC1296 lại có đỉnh ở $270^\circ C$. Sau khi thấm, không phát hiện đỉnh đáng kể trong các zeolit với tỷ lệ SiO_2/Al_2O_3 cao hơn này, điều này thể hiện sự giảm đáng kể độ axit tương tự như đối với zeolit CC441 với tỷ lệ SiO_2/Al_2O_3 thấp hơn.

Ví dụ 9

Thử nghiệm trao đổi ion và thẩm muối đối với zeolit ZSM-5

Zeolit ZSM-5 được tổng hợp bằng cách sử dụng tetrapropylamoni làm cation không tạo khung và do đó nó được tổng hợp ban đầu dưới dạng amoni và sau đó được trao đổi ion với NaCl thành dạng natri (Na-ZSM-5). NaZSM-5 là có bán trên thị trường từ Tricat.

Như được thể hiện trên Fig.19, zeolit Na-ZSM-5 gốc thể hiện đỉnh giải hấp thụ rộng, lớn ở 350°C, điều này chứng minh tương tác mạnh của phân tử thẩm dò NH₃ với Na-ZSM-5. Việc xử lý tiếp với natri clorua đối với H-ZSM-5 hoặc NH₄-ZSM-5 có trên thị trường được thực hiện như sau: 15 gam zeolit ZSM-5 thu được từ Na-ZSM-5 được phân tán trong 200 ml dung dịch natri clorua 1M và được khuấy ở nhiệt độ trong phòng trong 6 giờ. Theo một phiên bản cải biến của quy trình trao đổi ion này, có thể tiến hành bước khuấy này ở 60°C trong một giờ hoặc trong tối 6 giờ. Khi kết thúc bước khuấy, zeolit Na-ZSM-5 được lọc và rửa bằng lượng dư nước cho đến khi không còn clorua. Vật liệu rắn được làm khô ở 220°C trong 2 giờ. Quy trình trao đổi này được lặp lại tổng cộng trong ba lần. Chất rắn được lọc ra cuối cùng được nung bằng cách tăng từ từ nhiệt độ lên 450°C trong thời gian 2 giờ và giữ ở 450°C trong 2 giờ. Vật liệu được nung này được gọi là 1 x Na Na-ZSM-5. Việc đem Na-ZSM-5 từ nguồn cung thương mại đi trao đổi 1 x Na bổ sung không làm giảm độ axit bề mặt của nó như được đo từ biên dạng TPD; trên thực tế, đỉnh giải hấp thụ amoni trong biên dạng TPD được dịch chuyển nhẹ về phía nhiệt độ cao hơn. Tương tự, với một lần trao đổi bari, biên dạng TPD được mở rộng nhẹ trong khoảng nhiệt độ trên 400°C (Fig.21).

Việc thẩm zeolit Na-ZSM-5 nhận được từ nguồn cung thương mại bằng K₂HPO₄ (1,0 mmol K₂HPO₄/g chất xúc tác) làm giảm đáng kể độ axit bề mặt của zeolit Na-ZSM-5 như được xác định từ biên dạng TPD của nó. Sau khi thẩm 1,0 mmol K₂HPO₄/g zeolit, sự giải hấp thụ giảm đáng kể và đỉnh được phát hiện xung quanh 250°C, ngược lại với đỉnh giải hấp thụ ở 350°C trong zeolit Na-ZSM-5 không được cải biến, điều này gợi ý sự giữ lại các vị trí axit yếu sau khi thẩm muối. Điều này xác nhận rằng việc thẩm muối là hiệu quả trong việc ngăn chặn độ axit trên bề mặt của Na-ZSM-5. Tuy nhiên, sự tác động của việc thẩm muối đối với zeolit Na-ZSM-5 không nhiều như tác dụng của việc

thấm muối đối với độ axit bề mặt của NaY441, dạng natri của zeolit loại Y, trong đó hầu như không phát hiện được đỉnh đáng chú ý trong biên dạng TPD sau khi nạp 1,0 mmol K_2HPO_4 /g zeolit. Bằng cách gia tăng thêm nồng độ phosphat trong quy trình thấm, độ axit bề mặt của Na-ZSM-5 có thể còn được giảm thêm. Bằng cách gia tăng nồng độ phosphat trong quy trình thấm lên 1,5 mmol K_2HPO_4 /g zeolit, độ axit bề mặt của Na-ZSM-5 được giảm so với mức đạt được với nồng độ phosphat ở mức 1,0 mmol K_2HPO_4 /g zeolit. Việc gia tăng nồng độ phosphat trong quy trình thấm lên mức 2,0 mmol K_2HPO_4 /g zeolit hầu như loại bỏ hoàn toàn độ axit bề mặt vì không có đỉnh rõ rệt trong biên dạng TPD dưới 500°C. Tuy nhiên, việc nạp phosphat ở nồng độ 2,0 mmol K_2HPO_4 /g zeolit thể hiện đỉnh lớn bất thường xung quanh 550°C. Có thể đó là kết quả của việc phân hủy K_2HPO_4 khi gia nhiệt ở nhiệt độ trên 500°C. .

Zeolit Na-ZSM5 được trao đổi ion với xesi clorua (CsCl) sử dụng quy trình sau: 5 gam Na-ZSM5 được tạo huyền phù trong 200 ml dung dịch CsCl 0,5M và khuấy qua đêm (>12 giờ) và lọc. Dịch lọc được rửa bằng 1,5 L nước và được nung ở 450°C trong 2 giờ. Nhiệt độ nung 450°C được đạt đến một cách từ từ trong thời gian 2 giờ. Các bước của quy trình này được lặp lại 3 lần. Biên dạng TPD của zeolit NaZSM-5 được trao đổi ion Cs được thể hiện trên Fig.20. Na-ZSM-5 gốc thể hiện đỉnh giải hấp thụ rộng xung quanh 340°C. Sau khi xử lý 3x CsCl, không phát hiện thấy đỉnh đáng chú ý. Sự biến mất của đỉnh giải hấp thụ trong biên dạng TPD sẽ phản ánh sự thay thế thành công Na bằng Cs. Thú vị là, sau khi nạp phosphat (4,0 mmol KH_2PO_4 /g zeolit) lên 3x Cs Na-ZSM-5, đỉnh giải hấp thụ, mặc dù vẫn rất nhỏ, đã xuất hiện, điều này ám chỉ tương tác của KH_2PO_4 với chất nền zeolit có thể gây cảm ứng một số vị trí để hấp thụ NH_3 và do đó gây ra sự tác động nhẹ trong biên dạng TPD của zeolit 3x Cs Na-ZSM-5 sau khi thấm phosphat (Fig.20).

Ví dụ 10

Biên dạng CO_2 -TPD của Na-ZSM- CO_2 -TPD gốc

Fig.22 thể hiện biên dạng CO_2 -TPD của Na-ZSM-5 gốc, các mẫu Na-ZSM-5 được nạp 1,0 và 2,0mmol/g K_2HPO_4 cùng với MgO làm tham chiếu. Na-ZSM-5 thể hiện đỉnh giải hấp thụ rõ ràng ở xung quanh 350°C và đỉnh nhỏ hơn khác ở 150°C. Đã có báo

cáo rằng các cation trong cấu trúc zeolit có thể tăng cường sự hấp thụ của các phân tử có cực như CO_2 vì các tương tác tĩnh điện mạnh. Đỉnh này dịch chuyển xuống vùng nhiệt độ thấp hơn ($220\text{-}250^\circ\text{C}$) khi nạp muối K_2HPO_4 , và đỉnh này giảm khi lượng nạp K_2HPO_4 lớn hơn ($2,0\text{ mol/g}$). Ban đầu việc gia tăng tính kiềm của zeolit thu được từ việc nạp K_2HPO_4 được dự tính là sẽ cho phép tăng cường đỉnh giải hấp thụ hoặc cho phép dịch chuyển nó đến nhiệt độ cao hơn trong biên dạng CO_2 -TPD. Kết quả quan sát được là trái với dự tính này và điều này có thể liên quan đến các thay đổi vật lý đối với bề mặt của zeolit do sự nạp muối. Lượng nạp muối cao hơn có thể giảm diện tích bề mặt có thể đo được của zeolit.

Ví dụ 11

Các biên dạng phenol – TPD đối với chất xúc tác Na-ZSM-5 và 4,0K1/NaZSM-5

Nỗ lực được thực hiện để đặc trưng hóa cặp “axit-bazơ” trên bề mặt của zeolit ZSM-5 thông qua kỹ thuật giải hấp thụ được lập trình theo nhiệt độ sử dụng phenol làm chất thăm dò. Các kiểm tra sơ bộ đối với thử nghiệm Phenol-TPD được thực hiện bằng cách sử dụng thiết bị Autochem 2920. Phenol được nạp vào bình được gắn với áo gia nhiệt và bộ sinh hơi của thiết bị này được giữ ở 60°C . Áp suất hơi phenol được dự tính là khoảng $\sim 6\text{ mbar}$ dựa trên phương trình Antoine. Vòng kẹp mẫu được nạp hơi phenol được đưa vào ô mẫu ở 50°C sau khi tiến hành loại khí đối với $0,3\text{ gam}$ mẫu ở 450°C trong 2 giờ. Việc giải hấp được lập trình theo nhiệt độ được thực hiện bằng cách tăng từ từ nhiệt độ ở tốc độ 10°C/phút lên 650°C . Na-ZSM-5 và Na-ZSM-5 được cải biến ($4,0\text{ mmol KH}_2\text{PO}_4/\text{g Na-ZSM-5}$) được phân tích).

Fig.23 thể hiện các biên dạng phenol-TPD đối với zeolit Na-ZSM-5 và zeolit Na-ZSM-5 $4,0\text{ mmol KH}_2\text{PO}_4/\text{g}$. So với các biên dạng NH_3 -TPD điển hình, các tín hiệu trong các biên dạng phenol-TPD là yếu hơn trên 10 lần, dẫn đến tỷ lệ tín hiệu trên tạp nhiễu kém hơn. Tỷ lệ này có thể được cải thiện bằng cách điều chỉnh các thông số phân tích thiết bị như nhiệt độ bình, tốc độ nâng nhiệt độ giải hấp thụ, sự nạp mẫu, v.v.. Zeolit Na-ZSM-5 không được cải biến thể hiện đỉnh giải hấp thụ đầu tiên từ 330°C đến 470°C , và tín hiệu này duy trì gia tăng trong khoảng từ 500°C đến 650°C . Mặt khác, trong zeolit Na-ZSM-5 được thấm $4,0\text{ mmol KH}_2\text{PO}_4/\text{g}$, sự giải hấp thụ bắt đầu ở khoảng 220°C và

tăng liên tục cho đến khi nó đạt 400°C và nó duy trì ổn định cho đến khi kết thúc việc phân tích ở 650°C. Na-ZSM-5 không được cải biến thể hiện nhiệt độ cao hơn đối với sự giải hấp thụ đầu tiên, điều này chỉ ra rằng các kiểu bề mặt-phenol là ổn định hơn trong Na-ZSM-5 không được cải biến so với zeolit Na-ZSM-5 được thấm 4,0mmol $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{g}$. Kết quả định lượng độ axit đối với các chất xúc tác khác nhau bằng kỹ thuật NH_3 TPD được thể hiện trên bảng 5.

Ví dụ 12

Đo diện tích bề mặt BET ở các zeolit khác nhau

Để thu được diện tích bề mặt BET, các phép đo hấp phụ-giải hấp nitơ được thực hiện bằng cách sử dụng thiết bị Micromeritics ASAP 2020 ở 77K sau khi khử khí các mẫu có kích cỡ 20-60 mesh ở 350°C trong 4 giờ sử dụng chân không. Như được thể hiện trên bảng 6, sự giảm diện tích bề mặt được quan sát trong tất cả các mẫu zeolit sau khi pha tạp phospho, điều này gợi ý rằng một phần đáng kể của các vi lỗ xốp của các zeolit bị phong tỏa sau bước pha tạp phosphat này.

Ví dụ 13

Phản ứng khử nước có xúc tác đối với axit lactic sử dụng zeolit NaZSM-5 được cải biến

NaZSM-5 là zeolit có bán trên thị trường từ Tricat. Trong bộ thử nghiệm này, hiệu suất của các zeolit NaZSM-5 được cải biến trong phản ứng khử nước pha hơi được xác định trong các điều kiện quy trình khác nhau đối với hiệu suất chuyển hóa của chúng và độ chọn lọc của chúng đối với các sản phẩm khác nhau như được giải thích trên bảng 1.

Trong bộ thử nghiệm thứ nhất, zeolit NaZSM-5 được cải biến bằng cách thấm một trong số năm hợp chất kali phosphat khác nhau như được cung cấp trong bảng 7 và mỗi trong số các zeolit NaZSM-5 được cải biến này được kiểm tra về hiệu suất của chúng trong phản ứng khử nước pha hơi. Phản ứng khử nước pha hơi sử dụng axit lactic

làm chất phản ứng được thực hiện bằng cách sử dụng các thông số thử nghiệm dưới đây: Tốc độ dòng khí: 55cc/phút; Nguyên liệu: Axit lactic USP 20% được xử lý nhiệt; tốc độ dòng nguyên liệu: 0,1 cc/phút; Nhiệt độ: 330°C; thể tích xúc tác: 3 cc. Kết quả được thể hiện trong bảng 7 chỉ ra rằng trong số năm hợp chất kali phosphat khác nhau được thử nghiệm, kali phosphat monobazơ (KH_2PO_4) ở mức 2mmol/g zeolit được phát hiện là chất pha tạp hiệu quả xét về mặt dẫn đến sự tạo thành axetaldehyt làm sản phẩm phụ chính duy nhất trong phản ứng khử nước pha hơi sử dụng axit lactic để sản xuất axit acrylic.

KH_2PO_4 đã được thiết lập là chất pha tạp mong muốn trong số năm hợp chất kali phosphat khác nhau được kiểm tra trong việc cải biến zeolit NaZSM-5, trong bộ thử nghiệm tiếp theo, zeolit NaZSM-5 được thấm bằng các lượng KH_2PO_4 khác nhau để xác định lượng nạp KH_2PO_4 thích hợp. Phản ứng khử nước axit lactic pha hơi với NaZSM-5 được cải biến được thực hiện sử dụng các thông số quy trình dưới đây: Tốc độ dòng khí: 55cc/phút; Nguyên liệu: Axit lactic USP 20% được xử lý nhiệt; tốc độ dòng nguyên liệu: 0,1 cc/phút; Nhiệt độ: 330°C; thể tích xúc tác: 3 cc. Kết quả được thể hiện trên bảng 8 chỉ ra rằng chất xúc tác NaZSM-5 được cải biến bằng KH_2PO_4 ở nồng độ 4mmol/g zeolit được phát hiện là có hiệu suất cao xét về mặt loại trừ các sản phẩm phụ ngoài axetaldehyt, làm giảm độ chọn lọc đối với axetaldehyt và làm tăng tỷ lệ trong độ chọn lọc đối với axit acrylic.

Bảng 9 thể hiện tác dụng của nồng độ nguyên liệu đối với hiệu suất của phản ứng khử nước pha hơi đối với nguyên liệu axit lactic sử dụng zeolit được cải biến 4mmol KH_2PO_4 /g NaZSM-5 với các thông số quy trình như sau: Tốc độ dòng khí: 55cc/phút; Nguyên liệu: Axit lactic USP được xử lý nhiệt; tốc độ dòng nguyên liệu: 0,1 cc/phút; Nhiệt độ: 330°C; thể tích xúc tác: 3 cc. Ba dung dịch nước khác nhau với nồng độ axit lactic trên cơ sở sinh học khác nhau (15% khối lượng, 20% khối lượng và 25% khối lượng) được kiểm tra trong phản ứng khử nước về độ chọn lọc đối với axit acrylic trong thiết bị phản ứng titan $\frac{1}{2}$ inso theo phương thức đệm nhỏ giọt mà không có vùng gia nhiệt trước và len titan được dùng làm chất nền đệm xúc tác. Nguyên liệu được đem xử lý nhiệt để chuyển hóa monome hoàn toàn. Chất xúc tác NaZSM5 thu được từ Tricat được cải biến thông qua kỹ thuật thấm ban đầu và được sử dụng trong phản ứng khử

nước. Dung dịch nước chứa 4,0 mmol KH_2PO_4 được thấm vào 1 gam chất xúc tác NaZSM-5 thông qua việc bổ sung từng giọt. Chất xúc tác NaZSM-5 được thấm KH_2PO_4 được nung ở 250°C và sau đó được sử dụng trong thiết bị phản ứng khử nước axit lactic.

Bảng 10 thể hiện tác dụng của nhiệt độ đối với phản ứng khử nước được xúc tác bằng chất xúc tác NaZSM-5 được cải biến.

Bảng 11 thể hiện tác dụng của tốc độ dòng khí mang đối với phản ứng khử nước được xúc tác bằng chất xúc tác NaZSM-5 được cải biến.

Bảng 12 thể hiện tác dụng của loại khí mang đối với phản ứng khử nước được xúc tác bằng chất xúc tác NaZSM-5 được cải biến.

Bảng 13 thể hiện tác dụng của nhiệt độ nung đối với phản ứng khử nước được xúc tác bằng chất xúc tác NaZSM-5 được cải biến.

Fig.24 thể hiện thời gian chuyển hóa LA và độ chọn lọc khối lượng được chuẩn hóa của các sản phẩm chính đối với chất xúc tác Na-ZSM-5 được thấm bằng KH_2PO_4 ở nồng độ 4 mmol KH_2PO_4 trên một gam chất xúc tác Na-ZSM-5.

Ví dụ 14

Mô hình nhiễu xạ tia X của zeolit NaZSM-5 được cải biến

Fig.25 thể hiện mô hình nhiễu xạ tia X của zeolit NaZSM5 như nhận được từ nhà cung cấp thương mại, chất xúc tác NaZSM-5 mới sau khi thấm KH_2PO_4 và chất xúc tác đã sử dụng sau khi sử dụng nó trong bốn giờ trong thiết bị phản ứng khử nước axit lactic. Mô hình nhiễu xạ tia X thể hiện là không có tồn hao của pha tinh thể của chất xúc tác Na-ZSM-5 do sự thấm KH_2PO_4 hoặc do sự nung ở nhiệt độ cao sau khi sử dụng nó trong thiết bị phản ứng khử nước axit lactic trong bốn giờ. Cả chất xúc tác mới và chất xúc tác đã sử dụng đều chỉ thể hiện mô hình nhiễu xạ của khung zeolit MFI, và không thấy có đỉnh chính khác trong mô hình nhiễu xạ tia X này. Trong chất xúc tác mới, một đỉnh nhỏ được phát hiện ở $39,6^\circ$ và nó biến mất sau khi chạy phản ứng. Đỉnh này có thể được quy cho một số loại kali hoặc phosphat, nhưng các tác giả không thể phát hiện yếu tố thích ứng hợp lý bất kỳ trong cơ sở dữ liệu.

Ví dụ 14

Phân tích phospho trong sản phẩm của phản ứng khử nước

Việc phân tích nguyên tố được thực hiện hàng giờ trên dòng chất phản ứng từ thiết bị phản ứng khử nước axit lactic để xác định liệu phospho được nạp lên zeolit NaZSM-5 có xói mòn vào dòng sản phẩm trong thời gian phản ứng hay không. Kết quả của việc phân tích phospho này được cung cấp trong bảng 14. Trong số tám mẫu, ba mẫu không chứa lượng phospho phát hiện được bất kỳ. Nồng độ phospho thấp (0,1 – 0,3 mg/L) được phát hiện đối với năm mẫu còn lại. Phospho mà xói mòn ra trong bốn giờ phản ứng khử nước này chỉ chiếm mức <0,002% lượng phospho ban đầu có trong chất xúc tác (khoảng 4 mmol trên một gam tính theo các điều kiện điều chế). Do đó sự xói mòn phospho từ chất xúc tác đã diễn ra trong phản ứng khử nước có xúc tác; tuy nhiên, sự xói mòn phospho quan sát được là không quan trọng tại quy mô mà thử nghiệm được thực hiện.

Ví dụ 15

Phản ứng khử nước có xúc tác đối với axit lactic sử dụng zeolit $\text{NaNH}_4\text{CZP27}$ được cải biến

Zeolit $\text{NH}_4\text{CZP27}$ từ Clariant với tỷ lệ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 27$ là ở dạng amoni. Việc trao đổi ion được thực hiện trên zeolit này để chuyển hóa nó thành dạng natri sử dụng quy trình sau: 10 gam $\text{NH}_4\text{CZP27}$ được hòa tan trong 200 ml dung dịch NaCl 1,0M và khuấy ở 60°C qua đêm (>12 giờ) và lọc. Dịch lọc được rửa bằng 1,5 L nước và được nung bằng cách từ từ nâng nhiệt độ lên 450°C trong 2 giờ và giữ ở nhiệt độ này trong 2 giờ. Quy trình này được lặp lại ba lần và 3X Na- $\text{NH}_4\text{CZP27}$ thu được được thấm bằng kali monophosphat ở nồng độ 4,0mmol KH_2PO_4 /g zeolit 3X Na- $\text{NH}_4\text{CZP27}$. Hiệu suất chuyển hóa và độ chọn lọc của 3X Na- $\text{NH}_4\text{CZP27}$ được cải biến đối với các sản phẩm khác nhau trong phản ứng khử nước pha hơi sử dụng axit lactic làm chất phản ứng được thể hiện trên bảng 15.

Ví dụ 16

Tác dụng của tỷ lệ silic oxit trên nhôm oxit trong chất xúc tác ZSM5 đối với phản ứng khử nước

Các zeolit ZSM5 với tỷ lệ silic oxit (SiO_2) trên nhôm oxit (Al_2O_3) khác nhau được đánh giá về hiệu suất của chúng trong phản ứng khử nước axit lactic. Năm chất xúc tác ZSM-5 khác nhau với tỷ lệ Si/Al khác nhau thu được từ các nguồn thương mại của chúng (Bảng 16). Sau quy trình trao đổi ion được mô tả trong “Phần ví dụ thực hiện sáng chế” trên đây, các zeolit ZSM-5 này được chuyển hóa thành dạng natri và được đảm bảo chuyển hóa hoàn toàn bằng phân tích ICP. Fig.26 đề xuất hiệu lực của các zeolit này với tỷ lệ Si/Al khác nhau trong việc chuyển hóa axit lactic và độ chọn lọc đối với axit acrylic (AA), hydroxyl axeton (HydAce), axetaldehyt (AceAld), 2,3-pentadion (23P) và axit propionic (PropAc) trong phản ứng khử nước axit lactic. Số liệu được thể hiện theo giá trị trung bình trên dòng trong 4 giờ đối với mỗi thử nghiệm.

Ví dụ 17

Biên dạng TGA đối với 3XNa zeolit L mới và đã sử dụng

Phân tích TGA được thực hiện để định lượng sự lắng cặn cacbon trong chất xúc tác zeolit sau khi sử dụng nó trong thiết bị phản ứng khử nước trong thời gian cụ thể. Phân tích TGA sơ bộ đối với các mẫu 3 X Na zeolit L mới và đã sử dụng được thực hiện với thiết bị TA TGA 2050. Khoảng 15 mg mẫu được đặt vào chảo platin và được gia nhiệt lên 900°C ở tốc độ $10^\circ\text{C}/\text{phút}$ trong không khí. Các kết quả được thể hiện trên Fig.27. Biên dạng đối với mẫu mới chỉ ra sự giải hấp của các chất được hấp thụ vật lý lên bề mặt ở nhiệt độ dưới 200°C . Không có tổn hao khối lượng sau 200°C . Đối với chất xúc tác 3x Na zeolit L đã sử dụng, biên dạng tổn hao khối lượng là khá khác biệt với biên dạng của mẫu mới. Nếu giả định rằng tỷ lệ khối lượng ở trạng thái ổn định thể hiện mỗi sự tổn hao cacbon, thì các tác giả ước tính rằng khối lượng cacbon là khoảng 11% khối lượng chất xúc tác ban đầu. Khối lượng thực tế của lắng cặn sau đó được ước tính là 70,4 mg, chiếm 3,8% lượng cacbon được nạp vào trong 4 giờ phản ứng, giả định rằng lắng cặn chỉ là hợp chất cacbon.

Phân tích TGA đối với chất xúc tác 4,0 mmol $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{g}$ - Na-ZSM-5 mới và đã

sử dụng được thể hiện trên Fig.28. Đã phát hiện ra rằng chất xúc tác 4,0mmol $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{g}$ - Na-ZSM-5 đã sử dụng chứa lượng lắng đọng cacbon (3,2% khối lượng; 32 mg/g chất xúc tác) mà có thể chiếm khoảng 4,8% tổng lượng cân bằng cacbon mỗi giờ. Sự lắng đọng sau 10 giờ chạy đối với chất xúc tác 4,0 mmol $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{g}$ - Na-ZSM-5 chỉ là 4,2% khối lượng.

Ví dụ 18

So sánh chất nền đối với 4 mmol KH_2PO_4

Trong thử nghiệm này, silicagel (Sigma-Aldrich: 236810), silic oxit mao quản trung bình (SBA-15), zeolit NaYCC441 và zeolit Na-ZSM-5 được đánh giá về việc sử dụng chúng làm vật liệu nền. Phương pháp thẩm ban đầu được thực hiện và các mẫu được nung ở 300°C trong 3 giờ. Phản ứng khử nước được thực hiện bằng cách sử dụng dung dịch nguyên liệu LA USP 20% ở 330°C trong 4 giờ. Sự chuyển hóa axit lactic và độ chọn lọc axit lactic được chuẩn hóa đối với axit acrylic được xác định như được thể hiện trên Fig.29.

Ví dụ 19

Đặc trưng hóa các chất xúc tác NaY441 và NaZSM5

Fig.30 thể hiện phổ NMR trạng thái rắn ^{31}P đối với các chất xúc tác 4,0mmol $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{g}$ -Na-ZSM-5 được nung ở các nhiệt độ khác nhau và chất xúc tác đã sử dụng được nung ở 200°C. Phổ ^{31}P NMR của khối 4,0mmol KH_2PO_4 không có chất nền cũng được thể hiện ở dưới cùng của Fig.30.

Đỉnh ở ~1 ppm được kết hợp với hợp chất phospho dư, mà không phản ứng với khung nhôm mà là đỉnh yếu nhất trong các mẫu có chất nền. Đỉnh ở -7 ppm là do các nguyên tử phospho trong axit pyrophosphoric (hoặc trên gốc tận cùng $[\text{PO}_4]^{3-}$ trong các loại hợp chất polyphosphoric). Đỉnh ở -7 ppm giảm cường độ so với đỉnh ở -19 ppm khi nhiệt độ nung được tăng từ 200°C đến 300°C, sau đó tăng ở 400°C và trên chất xúc tác đã sử dụng. Sự cộng hưởng rộng còn lại ở -19 ppm chứa các tín hiệu của các chuỗi

phosphat polyme dài hơn và nhôm phosphat khung ngoài cũng như các loại hợp chất polyphosphat được ngưng tụ lớn. Điều này có thể gợi ý rằng một phần của các liên kết Si–O–Al trong các loại hợp chất Al khung phối trí tứ diện bị vỡ khiến cho phospho nằm ở vị trí silic để tạo thành các loại $(\text{SiO})_x\text{Al}(\text{PO})_{4-x}$.

Fig.31 thể hiện hình ảnh của ba chất xúc tác mới và đã sử dụng khác nhau. Trong trường hợp zeolit NaY441 được thấm 1,0 mmol $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{g}$, khi so với chất xúc tác mới, chất xúc tác đã sử dụng có màu nâu nhẹ. Ngoài ra, sản phẩm thu được từ sự khử nước pha hơi đối với axit lactic sử dụng zeolit NaY441 được thấm 1,0 mmol $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{g}$ còn hơi đục và có màu vàng. Trong trường hợp zeolit NaZSM-5 được thấm 1,25mmol $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{g}$ và zeolit NaZSM-5 được thấm 4,0mmol $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{g}$, chất xúc tác đã sử dụng vẫn có màu trắng nguyên gốc. Ngoài ra, các sản phẩm thu được từ sự khử nước pha hơi đối với axit lactic sử dụng zeolit NaZSM-5 được thấm 1,25 mmol $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{g}$ và zeolit NaZSM-5 được thấm 4,0mmol $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{g}$ là trong suốt và không màu.

Do đó, sáng chế thích hợp để đạt được các mục đích và các ưu điểm được đề cập cũng như các ưu điểm khác vốn có của sáng chế. Các phương án cụ thể được bộc lộ trên đây chỉ nhằm minh họa, vì sáng chế có thể được cải biến và thực hiện theo cách thức khác nhưng tương tự mà người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này có lợi từ các mô tả ở đây có thể hiểu rõ. Hơn nữa, không có hạn chế bất kỳ được dự tính đối với chi tiết cấu tạo hoặc kiểu dáng được thể hiện ở đây, ngoài các hạn chế được nêu trong phần yêu cầu bảo hộ dưới đây. Do đó, hiển nhiên là các phương án minh họa cụ thể được bộc lộ trên đây có thể được thay đổi, kết hợp, hoặc được cải biến và tất cả các thay đổi này đều được xem là nằm trong phạm vi và tinh thần của sáng chế. Sáng chế được bộc lộ một cách thích hợp bằng cách minh họa ở đây có thể được thực hiện mà không có mặt của yếu tố bất kỳ mà không được bộc lộ cụ thể ở đây và/hoặc yếu tố tùy ý bất kỳ được bộc lộ ở đây. Mặc dù các chế phẩm và các phương pháp được bộc lộ là “chứa”, “gồm”, hoặc “bao gồm” các thành phần hoặc các bước khác nhau, nhưng các chế phẩm và các phương pháp này cũng có thể “về cơ bản là chứa” hoặc “bao gồm” các thành phần và các bước khác nhau. Tất cả các số và các khoảng được bộc lộ trên đây có thể thay đổi một lượng nhất định. Bất kỳ khi nào khoảng số với giới hạn dưới và giới hạn trên được

bộc lộ, thì số bất kỳ và khoảng con bất kỳ nằm trong khoảng này đều được bộc lộ một cách cụ thể. Cụ thể là, tất cả các khoảng giá trị (thuộc dạng, “từ khoảng a đến khoảng b”, hoặc tương tự, “từ xấp xỉ a đến b”, hoặc tương tự, “từ xấp xỉ a-b”) được bộc lộ ở đây đều được hiểu là thể hiện tất cả các số và khoảng được bao hàm trong khoảng các giá trị rộng hơn này. Tương tự, thuật ngữ trong yêu cầu bảo hộ có nghĩa bình thường, đơn giản của chúng, trừ khi được xác định rõ ràng và chính xác theo cách khác bởi người viết bản mô tả. Hơn nữa, các từ chỉ số ít như được sử dụng trong yêu cầu bảo hộ, được xác định ở đây là có nghĩa một hoặc nhiều hơn một yếu tố mà nó đề cập. Nếu có xung đột bất kỳ về cách sử dụng từ ngữ hoặc thuật ngữ trong bản mô tả này và một hoặc nhiều patent hoặc tài liệu khác mà có thể được kết hợp vào đây bằng cách viện dẫn, thì các định nghĩa mà phù hợp với bản mô tả này sẽ được chấp nhận.

Bảng 1. Các công thức để ước tính vận tốc không gian, mức chuyển hóa và độ chọn lọc	
Vận tốc không gian chất lỏng theo giờ (Liquid Hourly Space Velocity - “LHSV”)	$\text{LHSV (mL/mL}_C\text{/h)} = \frac{F_{lf}}{V_C}$
Vận tốc không gian chất khí theo giờ (Gas Hourly Gas Space Velocity - “GHSV”)	$\text{GHSV (mL/mL}_C\text{/h)} = \frac{F_{gf}}{V_C}$
Vận tốc không gian khối lượng theo giờ (Weight Hourly Space Velocity - “WHSV”)	$\text{WHSV (g}_X\text{/g}_C\text{/h)} = \frac{G_X}{G_C * \text{time}}$
Mức chuyển hóa chất phản ứng (“Cnv _X ”)	$\text{Cnv}_X (\%) = \frac{[X]_{in} - [X]_{out}}{[X]_{in}} \times 100$
Độ chọn lọc sản phẩm (“Sel _Y ”)	$\text{Sel}_Y (\%) = \frac{[Y]_{out}}{[X]_{in} - [X]_{out}} \times 100$
Độ chọn lọc theo khối lượng được chuẩn hóa (%)	Sel _Y (%) / % sản lượng khối lượng tối đa theo lý thuyết
trong đó: C là chất xúc tác; mL_C là thể tích chất xúc tác mL là thể tích chất lỏng X là chất phản ứng; Y là thành phần của sản phẩm; F_{lf} là tốc độ dòng lỏng theo đơn vị mL/giờ; F_{gf} là tốc độ dòng khí theo đơn vị mL/giờ; V_C là thể tích C trong thiết bị phản ứng; G_X là khối lượng của X; Time là thời gian G_C là khối lượng của C trong thiết bị phản ứng; [X]_{in} là nồng độ mol của X trong chế phẩm ban đầu; [X]_{out} là nồng độ mol của X trong dòng ra; và [Y]_{out} là nồng độ mol của Y trong dòng ra. Xin xem trang tiếp theo và kết hợp với các chi tiết về độ chọn lọc theo khối lượng được chuẩn hóa	

Bảng 2 – Các zeolit được sử dụng trong thử nghiệm theo sáng chế

Loại chất xúc tác	Silic oxit/Nhôm oxit	Si/Al	Cation	Hình dạng/Dạng	Nhà cung cấp
Zeolit-Y, HiSiv-1000	4	7,0	Hydro	Chất ép đùn	UOP
Zeolit-NaY	4-5		Natri	Chất ép đùn	WR Grace
Zeolit-KY	4-5		Kali	Chất ép đùn	WR Grace
Zeolit-X	Không khả dụng		Không khả dụng	Chất ép đùn	Wako
Zeolit-L	6,1	10,7	Kali	Chất ép đùn	Tosoh
Zeolit-L, HSZ500KOD1C	6,1	10,7	Kali	Chất ép đùn	Tosoh
Zeolit-L, HSZ500KOD1C	6,1	10,7	Kali	Chất ép đùn	Tosoh
Zeolit-L, HSZ500KOA	6,1	10,7	Kali	Bột	Tosoh
Zeolit-Y, 330HUD1A	6	10,5	Hydro	Chất ép đùn	Tosoh
Zeolit-Y, 360HUD1C	15	26,3	Hydro	Chất ép đùn	Tosoh
Mordenit, 640HOA1A	18	31,6	Hydro	Chất ép đùn	Tosoh
Zeolit Beta, 920HOD1A	18	31,6	Hydro	Chất ép đùn	Tosoh
Zeolit Beta, 930HOD1S	27	47,4	Hydro	Chất ép đùn	Tosoh
Zeolit-Y, CBV 100	5,1	8,9	Natri	Bột	Zeolyst
Zeolit-Y, CBV 500	5,2	9,1	NH ₄	Bột	Zeolyst
Zeolit-Y, CBV 712	12	21,1	NH ₄	Bột	Zeolyst
Zeolit-beta, CP814E	25	43,9	NH ₄	Bột	Zeolyst
Silic oxit-nhôm oxit vô định hình, CC461	0,1	0,2	Không	Bột	Tricat
SAPO-34, CC436	0,5	0,9	Không	Bột	Tricat
ZSM-5-25, CC439	25	43,9	Hydro	Bột	Tricat
NaY Zeolit, CC428	5,3	9,3	Natri	Bột	Tricat
NaY Zeolit, CC441	6,3	11,1	Natri	Bột	Tricat
K-X Zeolit				Bột	Tricat
Li-X Zeolit				Bột	Tricat
Na-X Zeolit				Bột	Tricat
Na-ZSM5	27	47,4	Natri	Bột	Tricat
NaY mao quản trung bình			Natri	Bột	Yuriy Roman

Bảng 3. Phân tích nguyên tố đối với các zeolit có trên thị trường được chọn							
Zeolit t	Natri (ppm)	Kali (ppm)	Phospho (ppm)	Sắt (ppm)	Canxi (ppm)	Magie (ppm)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
Zeolyst CBV 2314	23354	38	n.d.	45	n.d.	n.d.	23
TRICAT NaZSM5	24342	223	n.d.	236	779	240	27
Zeolyst CBV 5524G	17814	45	n.d.	36	n.d.	n.d.	50
Zeolyst CBV 8014	10879	70	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	80
Zeolyst CBV 28014	3395	118	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	280
n.d. = không phát hiện được							

Bảng 4. Phân tích nguyên tố đối với 341NHA và 3X Na-341NHA						
Chất xúc tác	Nguyên tố (mg/L)					
	Ca	Fe	K	Zn	Na	NH ₄
341NHA	159	639	99	78	600	33318
3x Na-341NHA	102	159	386	56	37070	n.d

Bảng 5 – NH ₃ -TPD định lượng theo các chất xúc tác K1 khác nhau					
Mẫu	Lượng mẫu (g)	Tính diện tích	NH ₃ [cm ³ -STP]	NH ₃ [cm ³ -STP/g]	NH ₃ [mmol/g]

NaYCC428	0,5039	3,10	6,59	13,1	0,58
NaYCC441	0,5050	2,38	5,06	10,0	0,45
1,0 K ₂ HPO ₄ _NaY441	0,5107	0,10	0,21	0,4	0,02
NaZSM5	0,2445	5,27	11,21	45,8	2,05
1,0 K ₂ HPO ₄ _ NaZSM5	0,3790	2,27	4,82	12,7	0,57
1,0 K ₂ HPO ₄ _ NaZSM5	0,4505	0,16	0,34	0,7	0,03
1,0 K ₂ HPO ₄ _NaY441 _pH12	0,4640	0,05	0,11	0,2	0,01
2,0 K ₂ HPO ₄ _ NaZSM5	0,3085	6,75	14,35	46,5	2,08
1,5 K ₂ HPO ₄ _ NaZSM5	0,2999	1,58	3,36	11,2	0,50
Khối K ₂ HPO ₄	0,2957	0,00	0,00	0,00	0,00
2,0 K ₂ HPO ₄ _ NaZSM5	0,3247	5/96	12,69	39,1	1,74
1xNa NaZSM	0,3195	6,89	14,66	45,9	2,05
4,0 KI/NaZSM5	0,2918	0,45	0,96	3,3	0,15
4,0KI/NaZSM5 – pH5	0,3228	0,65	1,38	4,3	0,19
4,0KI/NaZSM5 – pH7	0,3237	0,63	1,34	4,1	0,18

Bảng 6. Diện tích bề mặt, lượng axit tương đối và tỷ lệ SiO₂/Al₂O₃ đối với các zeolit khác nhau

Mẫu	Diện tích bề mặt BET (m ² /g)	Lượng axit tương đối*	Tỷ lệ SiO ₂ /Al ₂ O ₃
Zeolit – L	279,6		
3 x Na-Zeolit-L	301,6		
7,1% khối lượng Na ₂ HPO ₄ -3xNa-Zeolit L	61,9		
NaY - CC441	687,5	1	6,3
1,0 mmol/g K ₂ HPO ₄ trên NaY (CC441), được nung ở 450°C	330,0	0,04	

1,0 mmol/g K_2HPO_4 trên NaY (CC441), được nung ở 450°C - Sau 4 giờ phản ứng ở 330°C	10,5		
NaY - CBV-10A	310,2		
CBV-10A - được nạp K_2HPO_4 0,5 mmol/g	33,2		
CBV-10A - được nạp K_2HPO_4 1,0 mmol/g	19,3		
HC-1295	610,5	0,92	10,8
HC1295 – được nạp K_2HPO_4	404,9	0,05	
HC1296	587,3	0,36	23,2
HC1296 – được nạp K_2HPO_4	436,9	0,07	
Na-ZSM-5	290,4		
Na-ZSM-5 1,0 mmol K_2HPO_4 /g Na- ZSM-5	222,7		
Na-ZSM-5 1,5 mmol K_2HPO_4 /g Na- ZSM-5	191,1		
Na-ZSM-5 2,0 mmol KH_2PO_4 /g Na- ZSM-5	152,2		
Na-ZSM-5 4,0 mmol KH_2PO_4 /g Na- ZSM-5	115,2		
Na-ZSM-5 4,0 mmol KH_2PO_4 /g Na- ZSM-5	6,9		
* Độ axit tương đối, được xác định từ các biên dạng TPD (được chuẩn hóa với NaY CC441 được tính là đơn nhất.			

Bảng 7 Tác dụng của việc thấm muối kiềm của zeolit ZSM5 đối với phản ứng khử nước

Thành phần thấm	Thời gian (giờ)	Tỷ lệ thu hồi khối lượng (%)	Tỷ lệ chuyển hóa axit lactic (%)	Độ chọn lọc (%)				
				AceAld	23P	HyAce	PropA	AA
2 mmol/g K1: K ₂ HPO ₄	1	94,3	87,6	21,1	0,0	0,0	0,0	60,8
	2	91,5	89,8	20,3	0,0	0,0	0,0	56,6
	3	91,6	92,0	20,0	0,0	0,0	0,0	53,2
	4	94,0	91,8	20,5	0,0	0,0	0,0	54,1
	Toàn bộ	92,9	90,3	20,5	0,0	0,0	0,0	56,1
2 mmol/g K2:K ₂ HPO ₄	1	95,1	88,9	9,1	6,0	1,1	5,4	54,0
	2	95,4	91,2	9,8	6,7	1,3	6,4	53,3
	3	95,9	93,2	9,3	6,4	1,4	7,9	49,6
	4	100,9	92,3	8,3	5,8	1,4	10,3	47,6
	Toàn bộ	96,8	91,4	9,1	6,2	1,3	7,5	51,1
1 mmol/g K3:K ₃ PO ₄	1	94,4	94,4	8,8	7,6	0,8	3,6	45,8
	2	94,5	94,5	9,6	8,0	0,6	3,9	48,6
	3	93,4	93,4	10,2	7,8	0,5	4,1	48,1
	4	101,7	101,7	11,1	7,8	0,0	4,6	51,3
	Toàn bộ	96,0	96,0	9,9	7,8	0,5	4,1	48,4
1 mmol/g K4: K ₄ P ₂ O ₇	1	96,1	84,7	16,7	3,1	0,5	1,5	39,3
	2	91,2	85,0	16,0	3,5	0,7	1,7	38,9
	3	03,1	80,7	15,0	4,2	0,9	1,9	42,9
	4	96,2	77,2	17,8	5,2	1,3	2,2	45,7
	Toàn bộ	94,1	81,9	16,3	4,0	0,8	1,8	41,6
1 mmol/g K5: K ₅ P ₃ O ₁₀	1	96,6	88,8	10,8	1,2	0,0	3,0	60,8
	2	95,6	79,0	8,7	3,7	0,0	2,5	54,1
	3	94,8	71,4	8,8	4,5	0,0	2,3	53,8
	4	98,9	65,7	10,8	6,1	0,0	2,9	63,0
	Toàn bộ	96,5	76,2	9,8	3,7	0,0	2,7	57,9

Bảng 8. Tác dụng của việc nạp phosphat kiềm đối với phản ứng khử nước axit lactic pha hơi được xúc tác bằng các zeolit NaZSM-5 được cải biến

Chất xúc tác	Thời gian (giờ)	Tỷ lệ thu hồi khối lượng	Tỷ lệ chuyển hóa axit lactic	Độ chọn lọc (%)				
				AceAld	23P	HyAce	PropA	AA
NaZMS-5 Không được cải biến	1	93,0	89,3	24,7	0/0	0,0	0,2	36.
	2	93,4	88,6	28,3	0,0	0,0	0,3	41,3
	3	90,2	79,3	30,7	0,0	0,0	0,5	46,7
	4	96,2	68,1	25,5	0,0	0,0	0,4	49,1
	Toàn bộ	93,2	81,3	27,3	0,0	0,0	0,4	42,8
NaZMS-5 KH ₂ PO ₄ 2 mmol/g	1	94,3	87,6	21,1	0,0	0,0	0,0	60,8
	2	91,5	89,8	20,3	0,0	0,0	0,0	56,6
	3	91,6	92,0	20,0	0,0	0,0	0,0	53,2
	4	94,0	91,8	20,5	0,0	0,0	0,0	54,1
	Toàn bộ	92,9	90,3	20,5	0,0	0,0	0,0	56,1
NaZMS-5 KH ₂ PO ₄ 3 mmol/g	1	92,6	83,8	16,9	0,0	0,0	0,3	67,0
	2	90,6	85,2	19,5	0,4	0,0	0,0	61,8
	3	92,3	85,2	20,2	0,0	0,0	0,0	61,0
	4	96,3	80,7	18,8	0,6	0,0	0,0	68,6
	Toàn bộ	93,0	83,7	18,8	0,2	0,0	0,1	64,5
NaZMS-5 KH ₂ PO ₄ 4 mmol/g	1	96,5	97,8	11,7	0,0	0,0	0,0	81,0
	2	96,3	98,2	11,8	0,0	0,0	0,0	85,9
	3	95,7	98,1	12,0	0,0	0,0	0,0	82,8
	4	101,6	98,1	11,7	0,0	0,0	0,0	92,7
	Toàn bộ	97,5	98,0	11,8	0,0	0,0	0,0	85,6
NaZMS-5 KH ₂ PO ₄ 5 mmol/g	1	94,7	96,0	14,7	0,9	0,0	0,4	74,1
	2	96,1	93,2	14,4	1,4	0,0	0,4	69,4
	3	97,0	91,2	13,6	1,7	0,0	0,9	68,2
	4	101,3	88,2	12,8	1,9	0,0	1,7	67,4
	Toàn bộ	97,3	92,2	13,9	1,5	0,0	0,8	69,8
NaZMS-5 KH ₂ PO ₄ 6 mmol/g	1	93,7	79,2	15,8	0,0	0,0	0,0	58,2
		95,4	66,7	220,6	0,0	0,0	0,0	53,5
	3	94,9	64,6	27,0	0,0	0,0	0,3	43,5

	4	98,3	63,2	25,9	0,0	0,0	0,4	411,9
	Toàn bộ	95,6	678,4	22,0	0,0	0,0	0,2	49,8

Bảng 9. Tác dụng của nồng độ nguyên liệu đối với phản ứng khử nước axit lactic sử dụng chất xúc tác NaZSM-5 được cải biến.

Nồng độ nguyên liệu (Khối lượng/thể tích)	Thời gian (giờ)	Tỷ lệ thu hồi khối lượng (%)	Tỷ lệ chuyển hóa axit lactic (%)	Độ chọn lọc (%)				
				Axit axetic	2,3-Pentandiol	Hydroxy Axeton	Axit propionic	Axit acrylic
25%	1	94,4	96,3	15,3	0,3	0,0	0,0	78,2
	2	93,0	94,9	15,7	0,4	0,0	0,0	80,5
	3	94,9	93,6	15,5	0,5	0,0	0,0	83,5
	4	98,6	92,1	14,4	0,6	0,0	0,0	86,3
	Toàn bộ	95,2	94,2	15,2	0,4	0,0	0,0	82,1
~20%	1	93,2	85,6	13,7	0,0	0,0	0,0	73,0
	2	95,6	82,1	15,5	0,0	0,0	0,0	76,8
	3	95,5	82,1	18,4	0,0	0,0	0,0	82,6
	4	102,0	80,8	14,5	0,0	0,0	0,0	81,8
	Toàn bộ	96,6	82,6	15,5	0,0	0,0	0,0	78,5
~15%	1	93,8	94,5	9,0	0,0	0,0	0,0	71,0
	2	93,9	92,3	8,7	0,0	0,0	0,0	75,3
	3	94,1	92,6	8,7	0,0	0,0	0,0	75,2
	4	98,1	91,1	8,1	0,0	0,0	0,0	79,8
	Toàn bộ	95,0	92,6	8,6	0,0	0,0	0,0	75,3

Bảng 10 Tác dụng của nhiệt độ đối với phản ứng khử nước được xúc tác bằng chất xúc tác NaZSM5 được cải biến

Nhiệt độ phản ứng	Thời gian	Tỷ lệ thu hồi khối lượng (%)	Tỷ lệ chuyển hóa axit lactic (%)	Độ chọn lọc (%)				
				AceAld	23P	HyAce	PropA	AA
310°C	1	92,5	62,3	27,6	0,0	0,0	1,1	50,7
	2	95,1	58,4	29,6	0,0	0,0	0,8	48,2
	2	96,0	54,5	25,5	0,7	0,0	1,0	51,8
	4	102,9	45,1	25,8	0,7	0,0	1,2	63,1
	Toàn bộ	96,6	54,6	27,4	0,4	0,0	1,0	53,2
320°C	1	97,5	67,2	17,0	0,7	0,0	0,6	68,2
	2	96,7	65,3	19,7	0,7	0,0	0,5	61,6
	3	97,6	64,1	20,0	0,9	0,0	0,5	61,9
	4	103,2	64,7	24,2	1,0	0,0	0,6	60,3
	Toàn bộ	98,8	65,3	20,2	0,8	0,0	0,6	63,0
330°C	1	95,0	70,2	12,9	0,0	0,0	0,0	70,3
	2	97,1	66,7	14,4	0,0	0,0	0,4	74,5
	3	96,1	63,7	14,7	0,0	0,0	0,0	74,0
	4	101,2	62,3	14,5	0,0	0,0	0,0	79,4
	Toàn bộ	97,3	65,8	14,1	0,0	0,0	0,1	74,4
340°C	1	92,8	96,3	1,5	1,3	0,0	0,4	61,9
	2	95,3	93,7	14,7	2,0	0,0	0,7	64,4
	3	94,9	91,0	14,0	2,4	0,0	0,7	62,3
	4	99,6	87,8	13,7	2,9	0,0	1,1	64,1
	Toàn bộ	95,7	92,2	14,3	21,1	0,0	0,7	63,2
350°C	1	94,7	91,6	22,1	0,6	0,0	0,3	56,2
	2	93,3	89,5	20,7	0,9	0,0	0,3	58,0
	3	93,0	87,7	19,2	1,1	0,0	0,4	60,8
	4	71,5	88,6	14,3	1,1	0,0	0,3	46,2
	Toàn bộ	88,1	89,3	19,1	0,9	0,0	0,3	55,3

Bảng 11 Tác dụng của tốc độ dòng khí mang đối với phản ứng khử nước được xúc tác bằng chất xúc tác ZSM5

Tốc độ dòng khí mang	Thời gian (giờ)	Tỷ lệ thu hồi khối lượng (%)	Tỷ lệ chuyển hóa của axit lactic (%)	Độ chọn lọc (%)				
				AceAld	23P	HyAce	PropA	AA
25 cc He/phút	1	95,4	88,2	16,3	0	0	0,4	70,5
	2	94	86,5	16,7	0,4	0	0,4	66,3
	3	95	83,3	18,9	0,6	0	0,4	67,7
	4	99,1	82,8	19,6	0,7	0	0,7	69,7
	Toàn bộ	95,9	85,2	17,9	0,4	0	0,5	68,6
55 cc He/phút	1	93,1	83,2	9,04	0	0	0	68,7
	2	95,3	75,9	10,5	0	0	0	76,8
	3	95,3	75,2	11,2	0	0	0	77,6
	4	101,8	71,7	12,3	0	0	0	86,4
	Toàn bộ	96,4	76,3	10,8	0	0	0	77,3
110 cc He/phút	1	95,3	69,3	10,4	0	0	0,4	62,8
	2	97,1	62,1	12,4	0	0,5	0,4	67,4
	3	98,1	56,2	12,6	0	0,7	0,4	77,3
	4	102,2	54,8	14	0	0,6	0	79,7
	Toàn bộ	98,2	60,6	12,2	0	0,4	0,3	71,2
165 cc He/phút	1	96,3	98,1	12	0,3	0	0	69
	2	93,4	98,5	16,4	0,3	0	0	51,9
	3	92,1	98,8	17	0,3	0	0	46,4
	4	94,5	98,4	13,3	0,4	0	0	45,3
	Toàn bộ	94,1	98,5	14,7	0,3	0	0	53,1

Bảng 12 Tác dụng của loại khí mang đối với phản ứng khử nước được xúc tác bằng chất xúc tác ZSM5

Loại khí mang	Thời gian (giờ)	Tỷ lệ thu hồi khối lượng (%)	Tỷ lệ chuyển hóa axit lactic (%)	Độ chọn lọc (%)				
				AccAld	23P	HyAce	PropA	AA
10% CO trong He	1	96,9	99,4	14,0	0,5	0,0	0,0	79,9
	2	97,3	99,3	14,2	0,6	0,0	0,0	80,5
	3	94,7	99,2	13,9	0,6	0,0	0,0	78,2
	4	103,8	99,0	13,3	0,7	0,0	0,0	85,3
	Toàn bộ	98,1	99,2	13,9	0,6	0,0	0,0	80,9
CO ₂	1	93,2	93,7	14,2	0,0	0,0	0,0	76,7
	2	93,2	93,2	15,5	0,0	0,0	0,0	79,0
	3	94,5	93,4	16,6	0,0	0,0	0,0	80,3
	4	99,2	92,9	16,5	0,0	0,0	0,0	82,7
	Toàn bộ	95,0	93,3	15,7	0,0	0,0	0,0	79,7
N ₂	1	96,6	86,0	12,2	0,0	0,0	0,0	67,9
	2	95,6	79,8	13,5	0,0	0,0	0,0	73,5
	3	95,5	77,3	14,3	0,0	0,0	0,0	71,7
	4	103,9	74,3	15,1	0,0	0,0	0,0	78,5
	Toàn bộ	97,9	79,4	13,7	0,0	0,0	0,0	72,7
He	1	92,0	95,2	11,3	0,0	0,0	0,0	74,9
	2	94,0	94,0	11,6	0,0	0,0	0,0	82,3
	3	94,5	93,1	12,2	0,0	0,0	0,0	81,7
	4	97,2	92,1	12,1	0,0	0,0	0,0	84,6
	Toàn bộ	94,6	93,6	11,8	0,0	0,0	0,0	80,8

Bảng 13 Tác dụng của nhiệt độ nung 4,0K1/Na-ZSM-5 đối với mức chuyển hóa axit lactic, mức thu hồi khối lượng, và độ chọn lọc đối với sản phẩm riêng rẽ trong phản ứng khử nước ở 330°C. LA: axit lactic; AceAld: axetaldehyt; 23P: 2-3pentandion; HyAce: axit hydroxyl axetic; PropA: Axit propionic; AA: Axit acrylic

Nhiệt độ nung	Thời gian	Tỷ lệ thu hồi khối lượng (%)	Tỷ lệ chuyển hóa axit lactic	Độ chọn lọc (%)				
				AceAld	23P	HyAce	PropA	AA
100°C	4 giờ	93,5	83,0	22,1	0,0	0,0	0,0	50,0
150°C	4 giờ	92,0	76,3	19,5	0,0	0,0	0,0	41,6
175°C	4 giờ	95,7	94,1	10,3	0,0	0,0	0,0	82,2
200°C	4 giờ	98,5	55,6	12,7	0,0	0,0	0,0	81,7
225°C	4 giờ	95,9	87,6	12,0	0,0	0,0	0,0	80,2
250°C	4 giờ	98,1	68,0	13,1	0,0	0,0	0,0	75,6
300°C	4 giờ							
400°C	4 giờ	96,8	66,1	13,1	0,0	0,0	0,0	74,7
500°C	4 giờ	96,5	55,4	18,1	0,9	0,8	0,0	55,6
600°C	4 giờ	98,6	46,0	1,7	1,7	0,6	0,6	68,1

Các mẫu được phân tích tại thời điểm 1 giờ, 2 giờ, 3 giờ và 4 giờ và các giá trị được cung cấp là giá trị trung bình của tất cả bốn giá trị đối với mỗi mẫu.

Bảng 14. Phân tích nguyên tố phospho đối với dung dịch thoát ra từ phản ứng khử nước đối với zeolit 4,0 K1/Na-ZMS-5

Mẫu	P [mg/L]	P [mmol]	Tỷ lệ P đối với chất xúc tác
0 giờ	n.d	-	-
Chạy# 1 - 1 giờ	0,21	$4,61 \times 10^5$	0,001%
Chạy# 1 - 2 giờ	n.d	-	-
Chạy# 1 - 3 giờ	n.d	-	-
Chạy# 1 - 4 giờ	0,10	$2,29 \times 10^5$	0,001%
Chạy# 2 - 1 giờ	0,29	$6,50 \times 10^5$	0,002%
Chạy# 2 - 2 giờ	0,21	$4,73 \times 10^5$	0,001%
Chạy# 2 - 3 giờ	0,23	$5,23 \times 10^5$	0,001%
Chạy# 2 - 4 giờ	n.d	-	-

Bảng 15. Mức chuyển hóa axit lactic và độ chọn lọc khối lượng được chuẩn hóa của sản phẩm chính đối với các chất xúc tác 4,0K1/3x Na NH₄CZP27. LA : axit lactic; AceAld: axetaldehyt; 23P 2,3-Pentandion; HyAce: hydroxyaxeton; PropA: axit propionic; AA: axit acrylic

Chất xúc tác	Thời gian	Tỷ lệ thu hồi khối lượng (%)	Tỷ lệ chuyển hóa LA (%)	Độ chọn lọc (%)				
				AceAld	23P	HyAce	PropA	AA
4,0K1 3xNa NH ₄ CZp27	1	95,1	94,1	14,8	0,0	0,0	0,0	70,5
	2	94,6	93,9	16,3	0,0	0,0	0,0	72,4
	3	91,6	94,3	18,0	0,0	0,0	0,0	71,9
	4	100,0	94,2	18,6	0,0	0,0	0,0	76,7
	Toàn bộ	95,3	94,1	16,9	0,0	0,0	0,0	72,9

Bảng 16. Phân tích nguyên tố đối với năm zeolit ZSM-5 khác nhau

Zeolit / Nhà cung cấp	Nguyên tố (ppm)						SiO ₂ /Al ₂ O ₃
	Na	K	P	Fe	Ca	Mg	
NaZSM / Zeolyst	23354	38	n.d.	45	n.d.	n.d.	23
NaZSM / TRICAT	24342	223	n.d.	236	779	240	27
NaZSM / Zeolyst	17814	45	n.d.	36	n.d.	n.d.	50
NaZSM / Zeolyst	10879	70	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	80
NaZSM / Zeolyst	3395	118	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	280

TÀI LIỆU VIỆN DẪN

Tất cả các tài liệu viện dẫn được liệt kê để thuận tiện cho người đọc. Mỗi tài liệu viện dẫn được kết hợp bằng cách viện dẫn đến toàn bộ nội dung của nó.

Patent Mỹ số 29.857

Patent Mỹ số 2.183.357

Patent Mỹ số 2.464.364

Patent Mỹ số 2.859.240

Patent Mỹ số 2.881.205

Patent Mỹ số 2.882.243

Patent Mỹ số 2.882.244

Patent Mỹ số 2.962.525

Patent Mỹ số 3.012.853

Patent Mỹ số 3.022.336

Patent Mỹ số 3.087.962

Patent Mỹ số 3.130.007

Patent Mỹ số 3.702.886

Patent Mỹ số 4.631.264

Patent Mỹ số 4.657.749

Patent Mỹ số 4.729.978

Patent Mỹ số 4.786.756

Patent Mỹ số 4.995.963

Patent Mỹ số 5.068.399

Patent Mỹ số 5.071.754

Patent Mỹ số 5.250.729

Patent Mỹ số 5.252.473

Patent Mỹ số 5.268.506

Patent Mỹ số 5.294.579

Patent Mỹ số 5.371.273

Patent Mỹ số 6.096.936

Patent Mỹ số 6.545.175

Patent Mỹ số 6.992.209

Patent Mỹ số 7.238.636

Patent Mỹ số 7.538.247

Patent Mỹ số 7.629.162

Patent Mỹ số 7.687.661

Patent Mỹ số 7.696.375

Patent Mỹ số 7.851.188

Patent Mỹ số 7.910.342

Patent Mỹ số 7.993.889

Patent Mỹ số 9,012,686

Công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số US20040158113

Công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số US2010195505

Công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số US20100129886

Công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số US20100221801

Công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số US20100062505

Công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số US20110183392

Công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số US20110159558

Công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số US20110195505

Công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số US 20110112334

Công bố đơn yêu cầu cấp patent châu Âu số 0,614,983 A2

Tóm tắt của đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số 2003-284580

Tóm tắt của đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số 2004-315411

Công bố đơn quốc tế số WO/2011/040700

Aida, T. K., Ikarashi, A., Saito, Y., Watanabe, M., Smith Jr., R. L., và Arai, K. (2009) *J. Supercritical Fluids* 50: 257-264.

Alvarez, M. E. T., Moraes, E. B., Machado, A. B., Filho, R. M., Wolf-Maciel, M. R. (2007) Evaluation of liquid-liquid extraction process for separating acrylic acid produced from renewable sugars. *App. Biochem. Biotech.* 136-140: 451-462..

Danner, H., Urmos, M., Gartner, M., and Braun, R. (1998) Biotechnological production of acrylic acid from biomass. *App. Biochem. Biotechnol.* 70-72: 887-894.

Fan, Y., Zhou, C., and Zhu, X. (2009) Selective catalysis of lactic acid to produce commodity chemicals. *Catalysis Review* 51(3): 293-324)

Glauser, J., Blagoev, M., and Kumamoto, T. (2011) CEH Marketing Research Report. Acrylic acid, acrylate esters and superabsorbent polymers.

Gunter, G. C., Langford, R. H., Jackson, J. E., Miller, D. J. (1995) Catalysts and supports for conversion of lactic acid to acrylic acid and 2,3-pentanedione. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34: 974-980.

Iizuka, T., Fujie, S., Ushikubo, T., Chen, Z-h., Tanabe, K. (1986) Esterification of acrylic acid with methanol over niobic acid catalyst. *App. Catal.* 28: 1-5.

Jiang, X., Meng, X. and Xian, M. (2009) Biosynthetic pathway for 3-hydroxy propionic acid production. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 82: 995-10030.

Jinfeng, Z., Jianping, L., Xiaobo, X. and Peilin, C. (2008) Evaluation of catalysts and optimization of reaction conditions for the dehydration of methyl lactate to acrylates. *Chin. J. Chem. Eng.* 16: 263-269.

Lira, C. T and McCrackin, P. J. (1993) *Ind. Eng. Chem. Res.* 32: 2608-2613

- Lunelli, B. H., Rivera, E. C., Vasco de Toledo, E. C., Macial, M. R. W., and Filho, R. M. (2008) *Appl. Biochem. Biotechnol.* 148: 175-187
- Mok, W. S-L., and Antal Jr. M. J. (1989) Formation of acrylic acid from lactic acid in supercritical water. *J. Org. Chem.* 54: 4596-4602.
- Shi, H. F., Hu, Y. C., Wang, Y., Huang, H. (2007) KNaY-Zeolit catalyzed dehydration of methyl lactate. *Chin. Chem. Lett.* 18: 476-478.
- Straathof, A. J. J., Sie, S., Franco, T. T. (2005) Feasibility of acrylic acid production by fermentation. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 67: 727-734.
- Sun, P., Yu, D., Fu, K., Gu, M., Wang, Y., Huang, H. and Ying, H. (2009) Potassium modified NaY: A selective and durable catalyst for dehydration of lactic acid to acrylic acid. *Catal. Comm.* 10: 1345-1349.
- Wadley, D. C., Tam. M. S. Kokitkar, P. B., Jackson, J. E., Miller, D. J. (1997) lactic acid conversion to 2,3-pentanedione and acrylic acid over silica-supported sodium nitrate: Reaction optimization and identification of sodium lactate as the active catalyst. *J. Catal.* 165: 162-171.
- Wang, H., Yu, D., Sun, P., Yan, J. Wang, Y. and Huang, H. (2008) Rare earth metal modified NaY: Structure and catalytic performance for lactic acid dehydration to acrylic acid. *Catal. Comm.* 9: 1799-1803.
- Yang, Jung-II, Cho, S-H., Kim, H-J., Joo, H., Jung, H., Lee, K-Y. (2007) Production of 4-hydroxybutyl acrylate and its reaction kinetics over amberlyst 15 catalyst. *Can. J. Chem Eng.* 85: 83-91.
- Zhang, J., Lin, J., Cen, P. (2008) Catalytic dehydration of lactic acid to acrylic acid over sulfate catalysts. *Can. J. Chem. Eng.* 86:1047-1053.
- Zahng, Z., Qu, Y. Wang, S. and Wang, J. (2009) Catalytic performance and characterization of silica supported sodium phosphates for the dehydration of methyl lactate to methyl acrylate and acrylic acid. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48: 9083-9089.

Xhang, Z., Qu, Y., Wang, S., Wang, J. (2010) Theoretical study on the mechanisms of the conversion of methyl lactate over sodium polyphosphate catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 323: 91-100.

Xu, X., Lin, J. and Cen, P. (2006) Advances in the research and development of acrylic acid production from biomass. *Chinese J. Chem. Eng.* 14: 419-427.

B.Q. Xu, T. Yamaguchi, K. Tanabe, Mater. Based on the literature on phenol TPD on silica alumina, MgO and ZrO₂ *Chem. Phys* 1988 19, 291-297.

Zhang, J., Zhao, Y., Pan, M., Feng, X., Ji, W., Au, C-T. (2011) Efficient acrylic acid production through bio lactic acid dehydration over NaY Zeolite modified by alkali phosphates. *ACS Catal.* 1: 32-41.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất axit carboxylic không bão hòa ở vị trí α , β và/hoặc este của axit carboxylic không bão hòa ở vị trí α , β , bao gồm các bước:

a) cung cấp dung môi và chất phản ứng chứa ít nhất một thành viên được chọn từ nhóm bao gồm axit α -hydroxycarboxylic, este của axit α -hydroxycarboxylic, axit β -hydroxycarboxylic, este của axit β -hydroxycarboxylic, este vòng của chúng, và axit được axetoxyl hóa hoặc este của chúng;

b) cung cấp vật liệu nhôm silicat xốp hoặc tinh thể có độ axit bề mặt;

c) xử lý vật liệu nhôm silicat xốp hoặc tinh thể này với muối vô cơ để giảm độ axit bề mặt nêu trên ít nhất khoảng 50% như được đo bằng kỹ thuật giải hấp thụ được lập trình theo nhiệt độ;

d) thực hiện phản ứng khử nước ở nhiệt độ lớn hơn nhiệt độ môi trường để tạo ra axit carboxylic không bão hòa ở vị trí α , β và/hoặc este của axit carboxylic không bão hòa ở vị trí α , β với độ chọn lọc tối thiểu là 70%, axetaldehyt với độ chọn lọc tối đa là 20%, 2,3-pentadion với độ chọn lọc tối đa là nhỏ hơn 1,0%; và axit propionic với độ chọn lọc tối đa là nhỏ hơn 1,0%.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó vật liệu nhôm silicat xốp nêu trên chứa nhôm và silic theo tỷ lệ 1:1 đến 1:150.

3. Quy trình theo điểm 1, trong đó muối vô cơ nêu trên được chọn từ nhóm bao gồm ít nhất một muối được chọn từ các muối phosphat, sulfat, nitrat, cacbonat, halogenua, molybdat, tungstat, stanat, và antimonit, kết hợp bất kỳ của chúng.

4. Quy trình theo điểm 1, trong đó vật liệu nhôm silicat xốp nêu trên được xử lý với muối vô cơ nêu trên thông qua quy trình thẩm ban đầu.

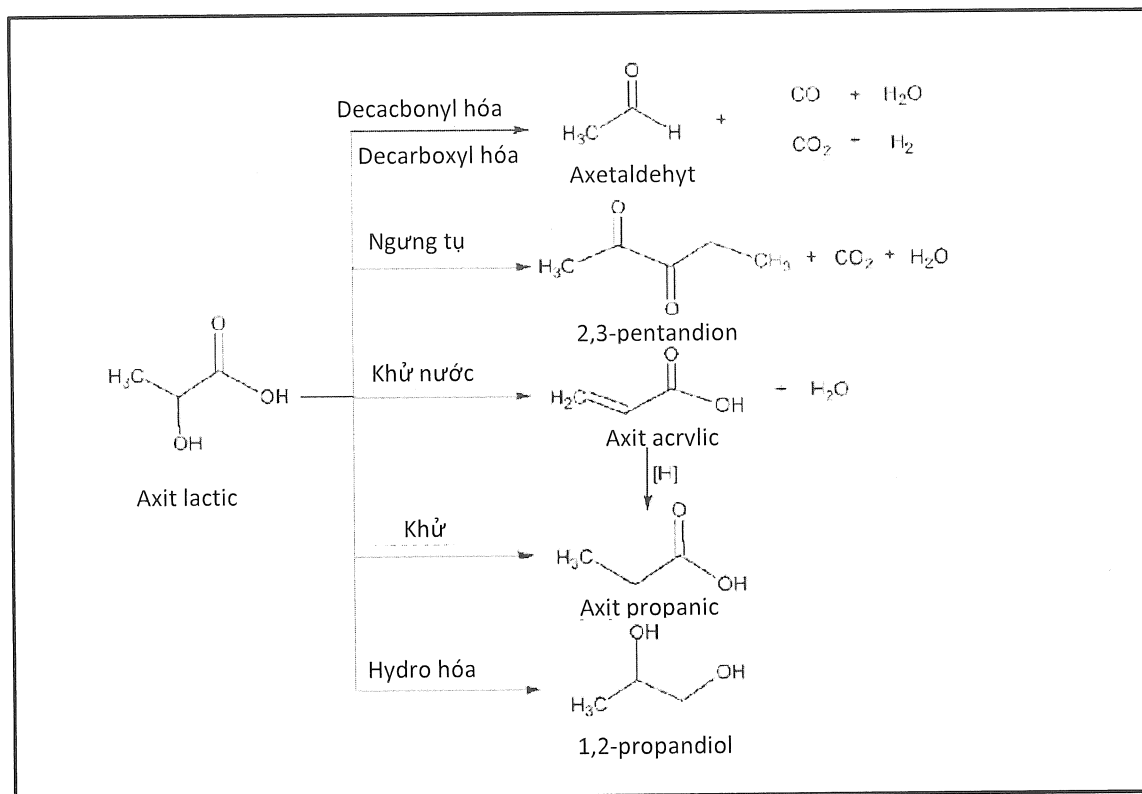
5. Quy trình theo điểm 1, trong đó vật liệu nhôm silicat xốp nêu trên được xử lý với muối vô cơ nêu trên thông qua quy trình thẩm ướt.

6. Quy trình theo điểm 1, trong đó muối vô cơ nêu trên được chọn từ nhóm gồm mononatri phosphat, dinatri phosphat, trinatri phosphat, kali phosphat, natri nhôm phosphat, và kết hợp bất kỳ của chúng.

7. Quy trình theo điểm 1, trong đó một phần của độ axit bề mặt nêu trên của vật liệu nhôm silicat xốp là độ axit Brønsted.
8. Quy trình theo điểm 1, trong đó một phần của độ axit bề mặt nêu trên của vật liệu nhôm silicat xốp là độ axit Lewis.
9. Quy trình theo điểm 1, trong đó phản ứng khử nước nêu trên được thực hiện trong khoảng nhiệt độ từ 250°C đến 400°C.
10. Quy trình theo điểm 1, trong đó phản ứng khử nước nêu trên được thực hiện với vận tốc không gian chất khí theo giờ nằm trong khoảng từ 4000 đến 40.000/giờ.
11. Quy trình theo điểm 1, trong đó vật liệu nhôm silicat xốp nêu trên là zeolit được chọn từ nhóm bao gồm zeolit A, zeolit B, zeolit L, zeolit X, zeolit Y, zeolit ZK-4, mordenit, beta và zeolit ZSM-5.
12. Quy trình theo điểm 1, trong đó vật liệu nhôm silicat xốp nêu trên là ZSM-5.
13. Quy trình theo điểm 1, trong đó vật liệu nhôm silicat xốp nêu trên đã trải qua ít nhất một lần trao đổi ion.
14. Quy trình theo điểm 1, trong đó vật liệu nhôm silicat xốp nêu trên được kết hợp với ít nhất một ion được chọn từ nhóm bao gồm H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , La^{2+} , La^{3+} , Ce^{2+} , Ce^{3+} , Sm^{2+} , Sm^{3+} , Eu^{2+} , Eu^{3+} , và kết hợp bất kỳ của chúng.
15. Quy trình theo điểm 1, trong đó phản ứng khử nước diễn ra với sự có mặt của khí mang được chọn từ nhóm bao gồm cacbon dioxit, heli, và nitơ và kết hợp bất kỳ của chúng.
16. Quy trình theo điểm 1, trong đó phản ứng khử nước được thực hiện trong bình phản ứng làm từ vật liệu tạo thiết bị phản ứng gồm ít nhất một vật liệu được chọn từ nhóm gồm titan, thép không gỉ được silan hóa, thạch anh, và kết hợp bất kỳ của chúng.

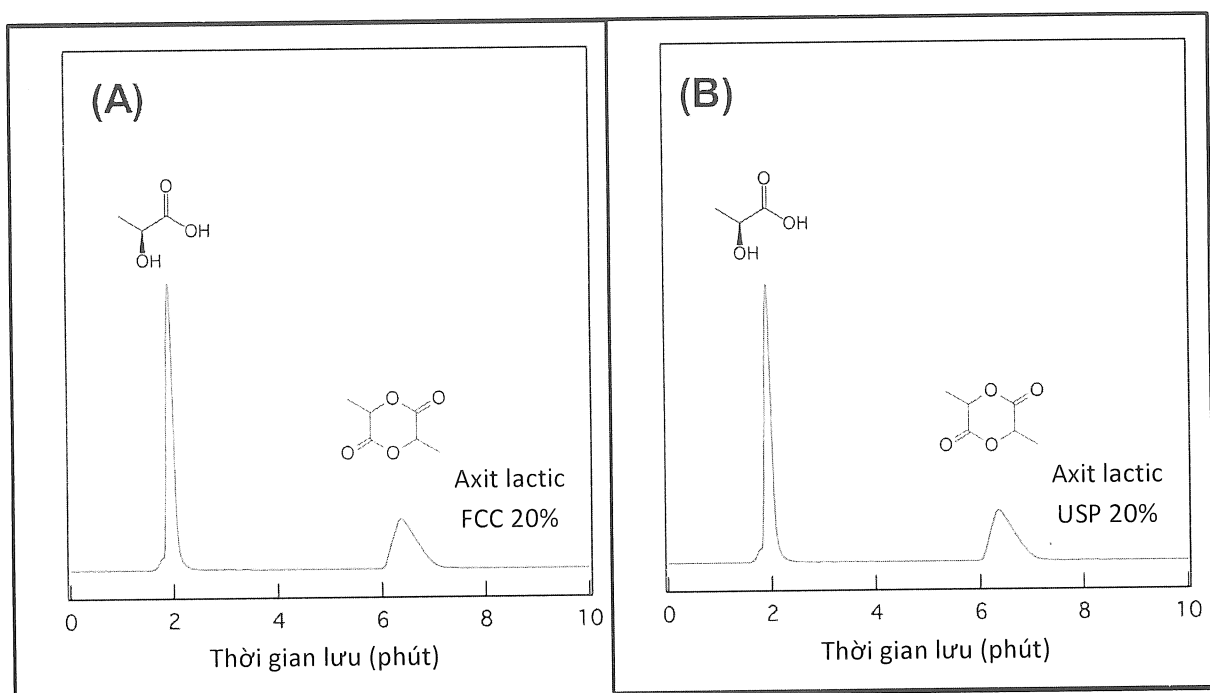
1/31

FIG. 1



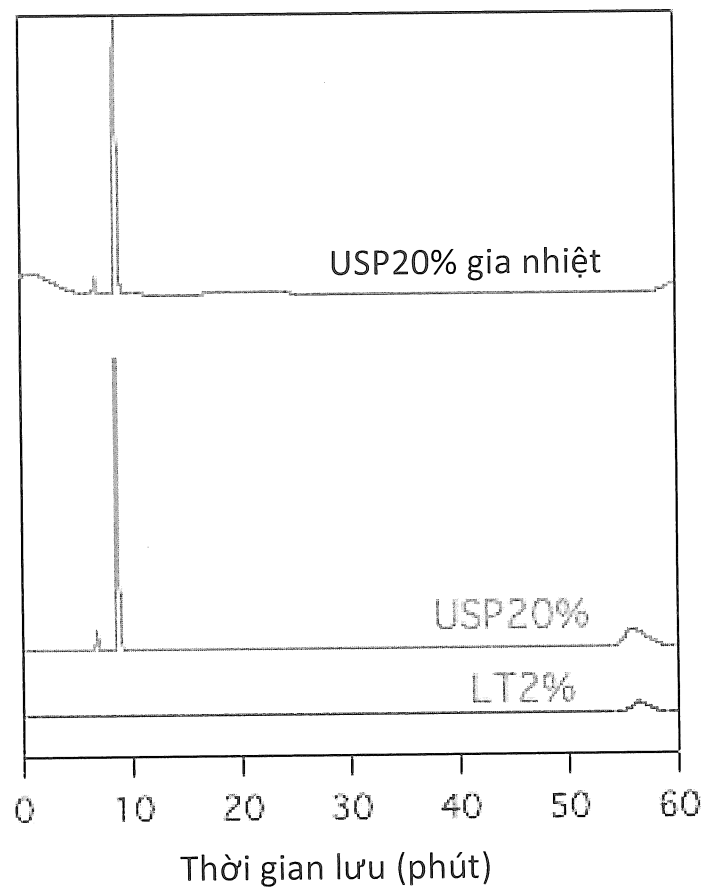
2/31

FIG. 2



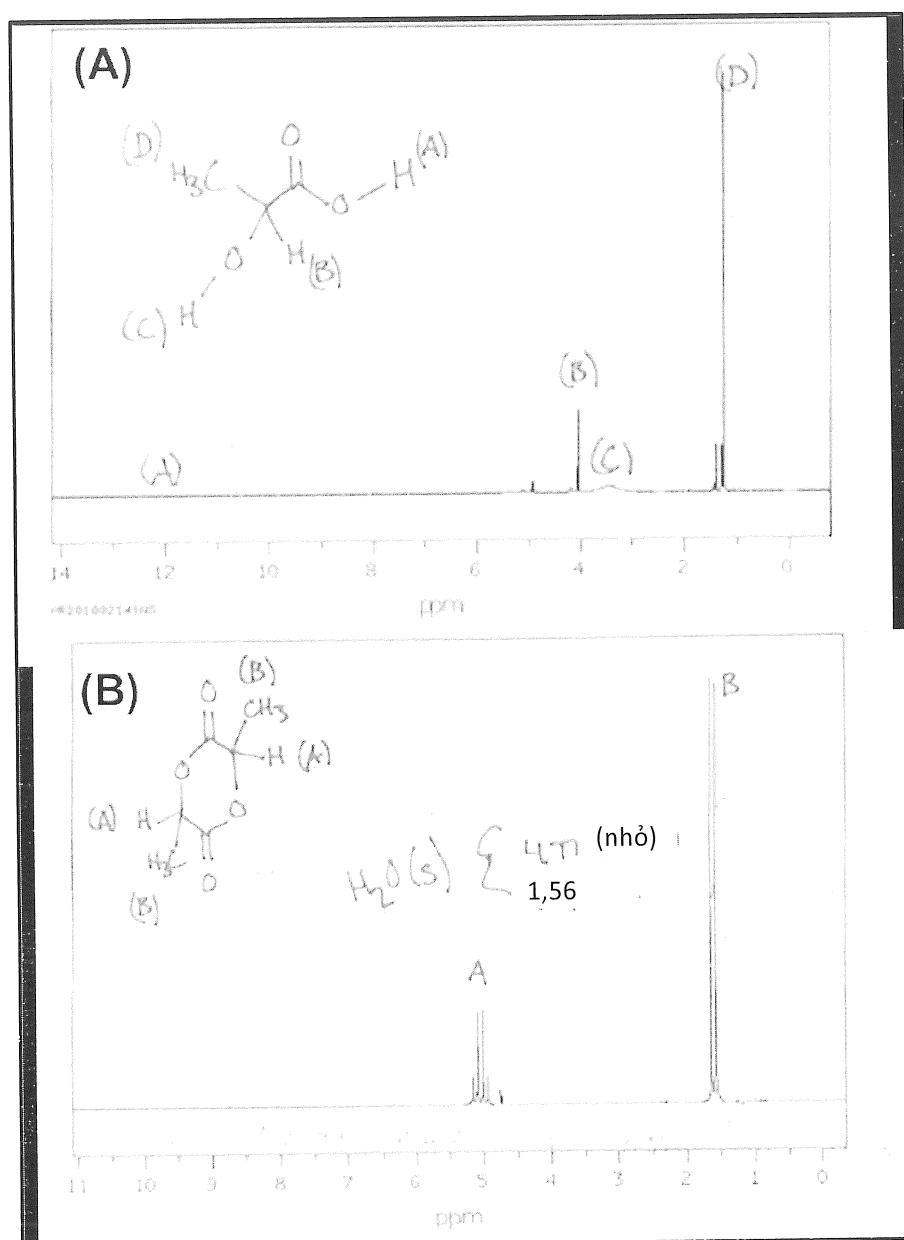
3/31

FIG. 3



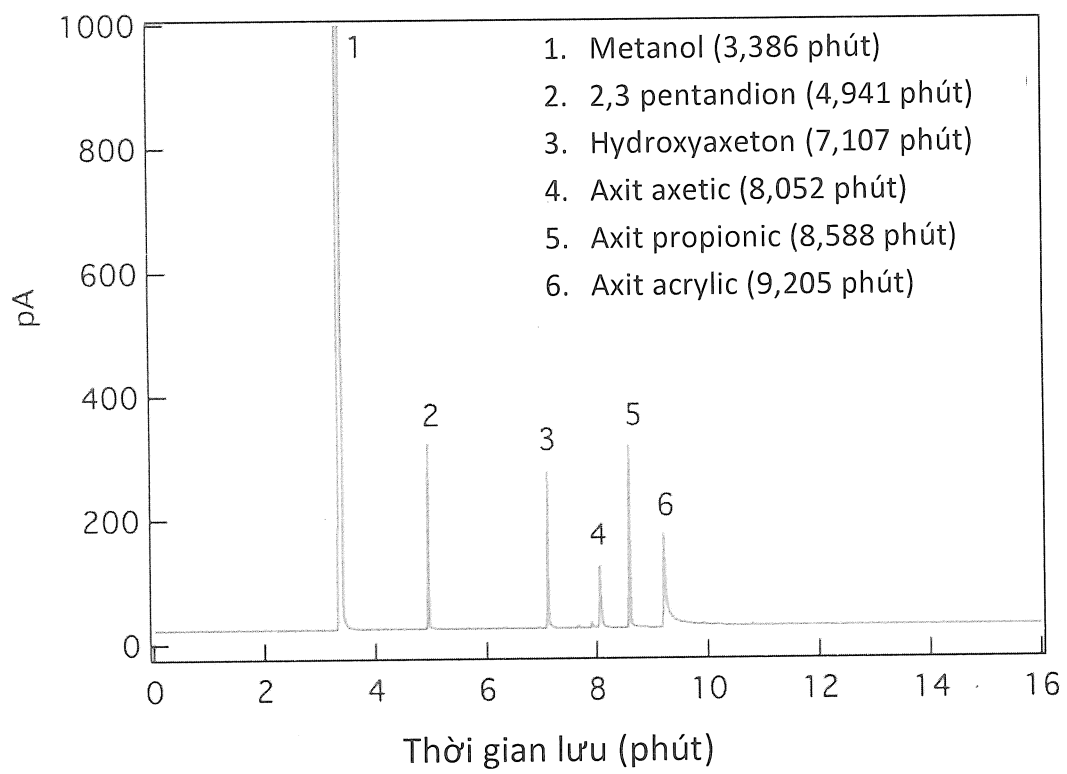
4/31

FIG. 4



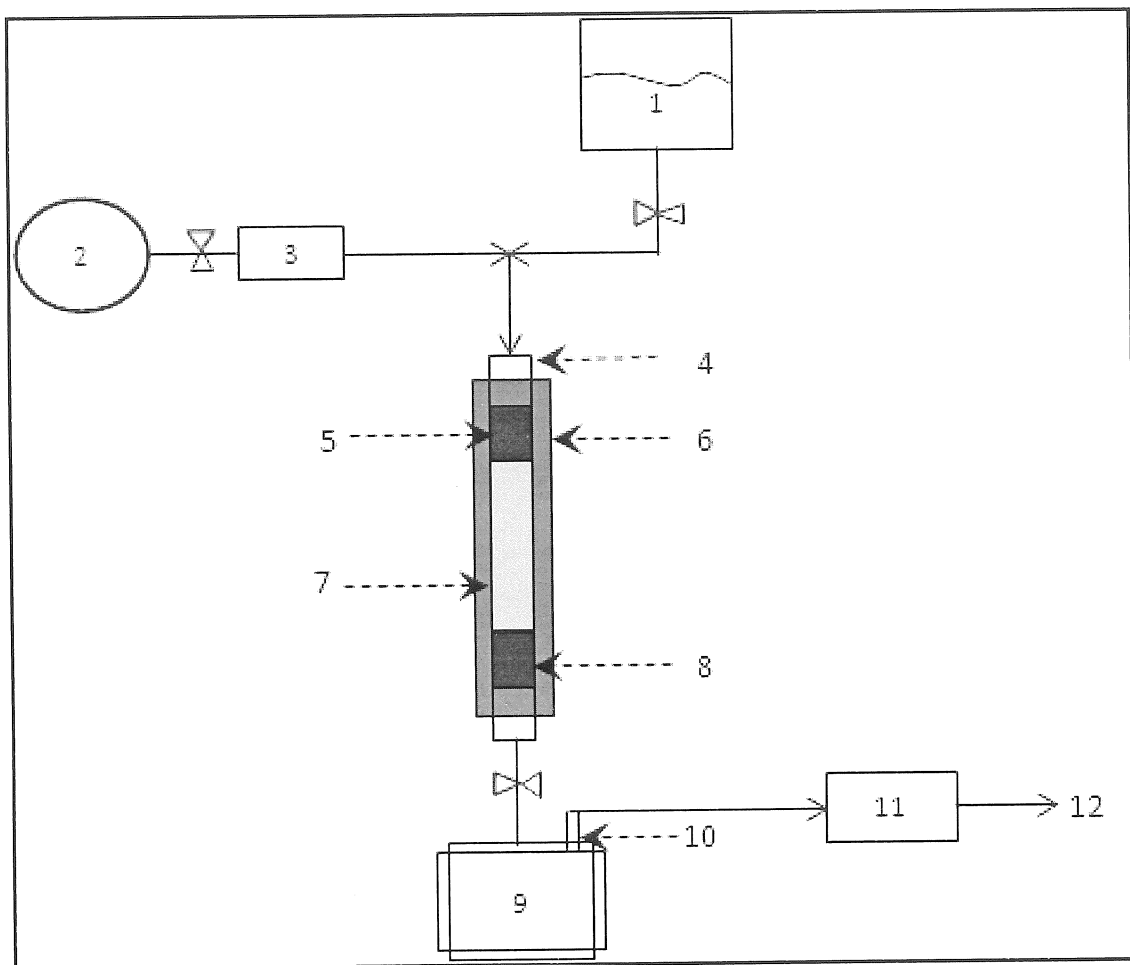
5/31

FIG. 5



6/31

FIG. 6



7/31

FIG. 7

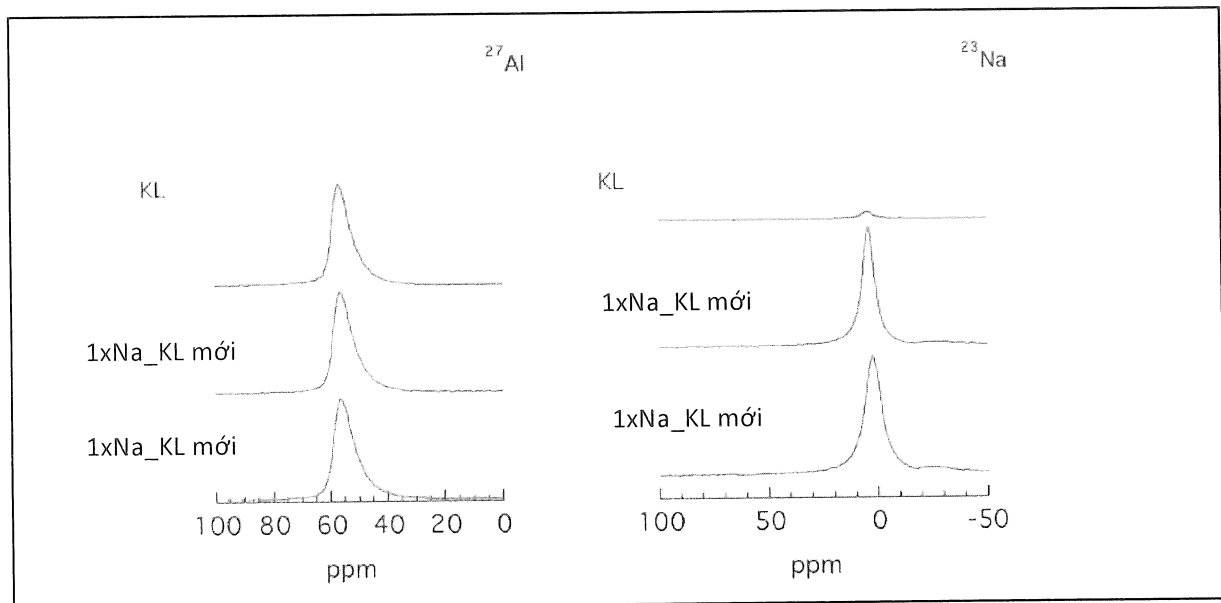
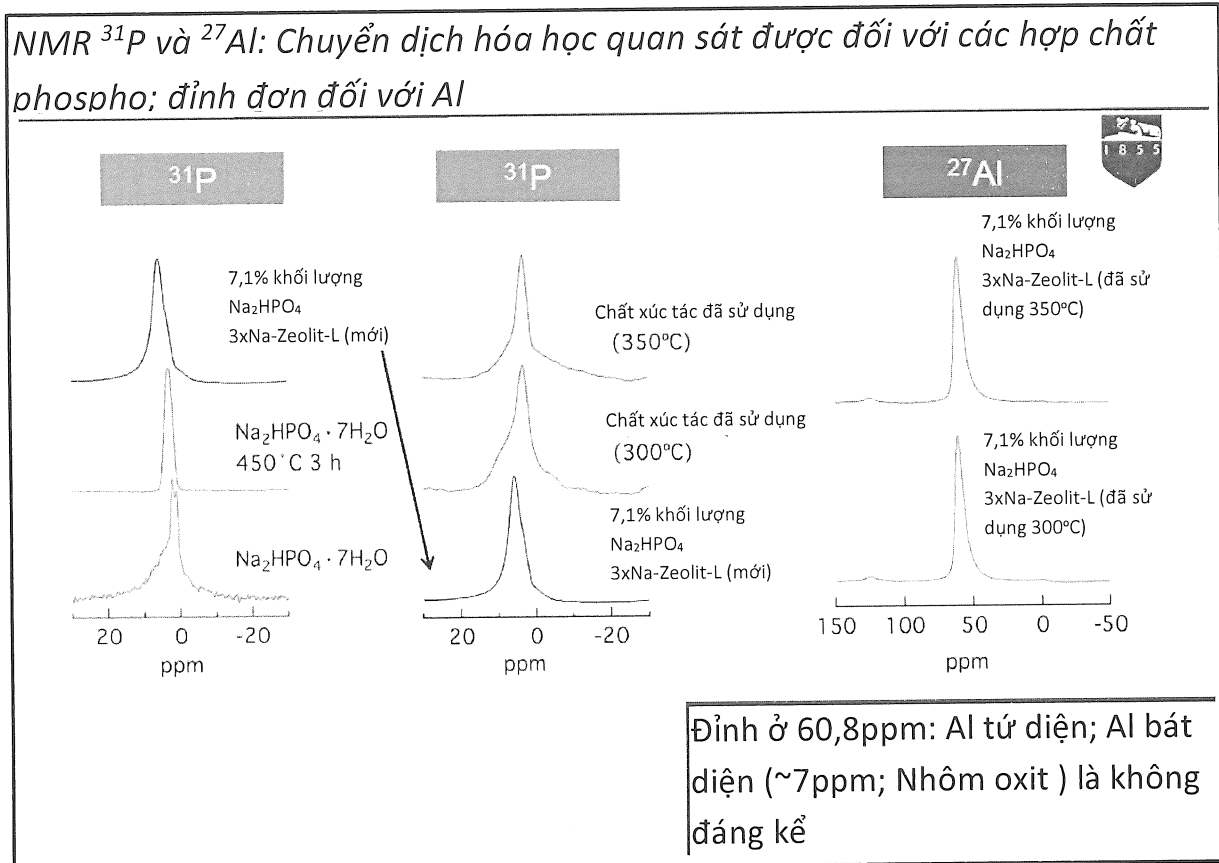
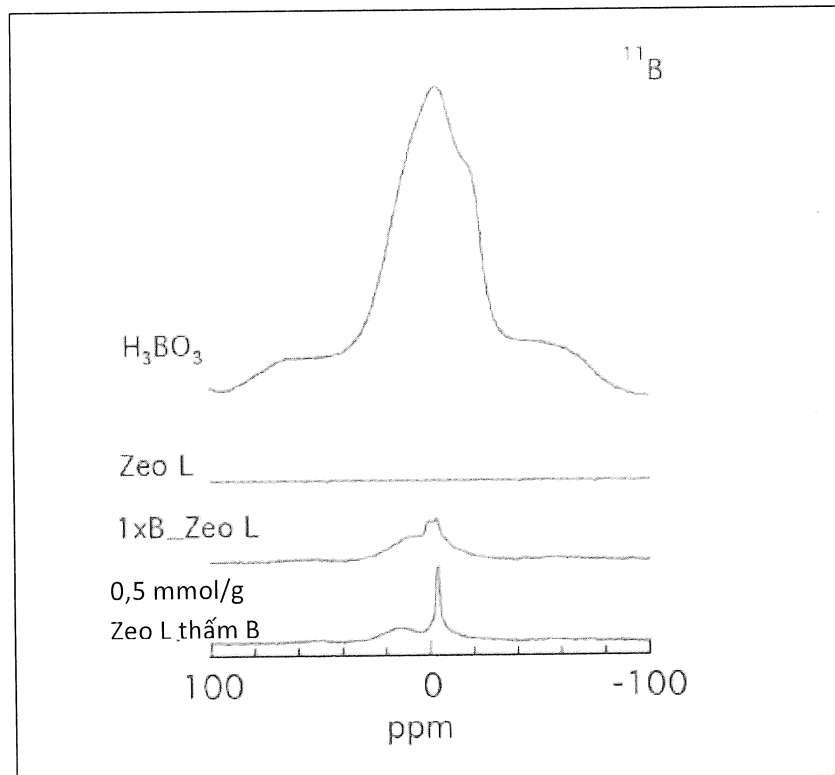


FIG. 8



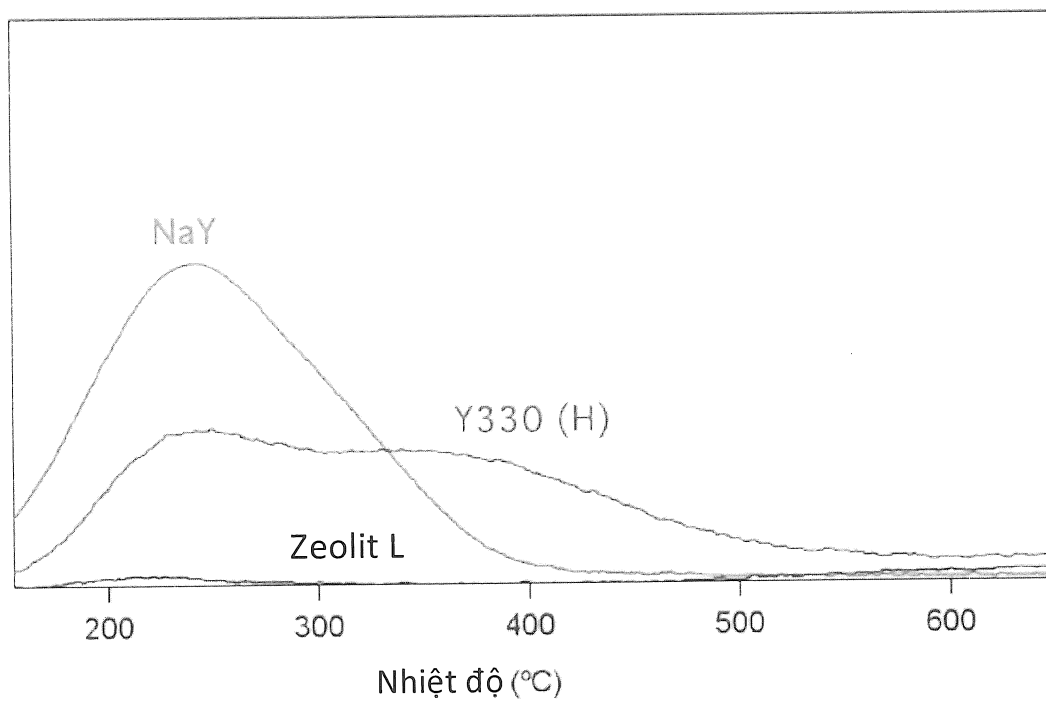
9/31

FIG. 9



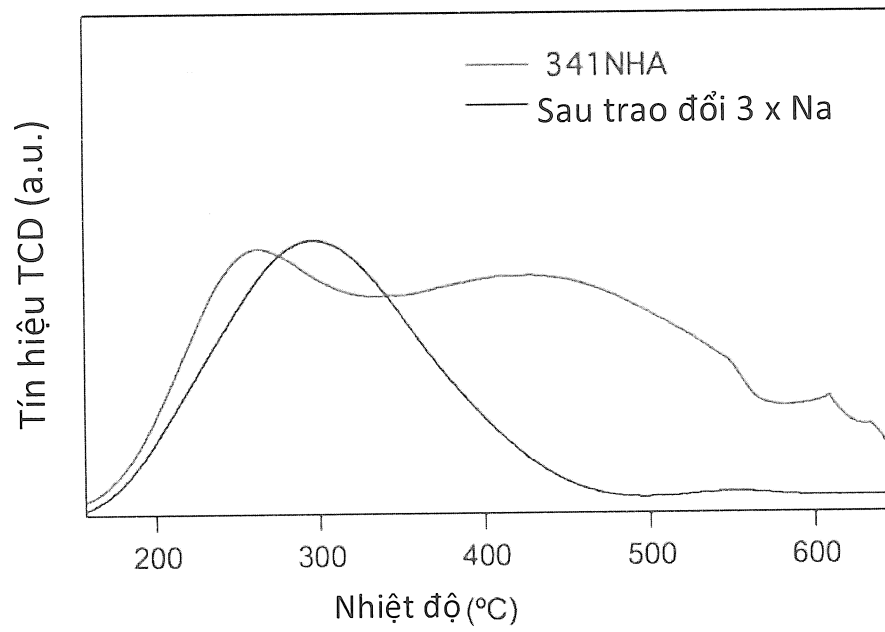
10/31

FIG. 10



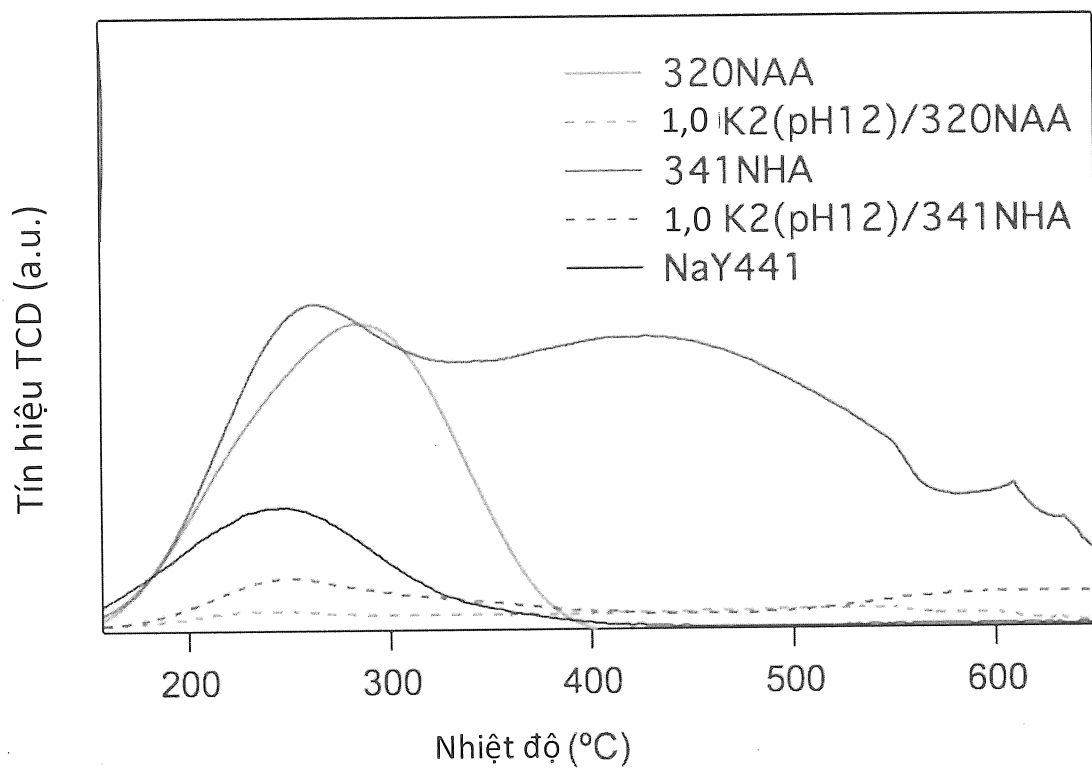
11/31

FIG. 11



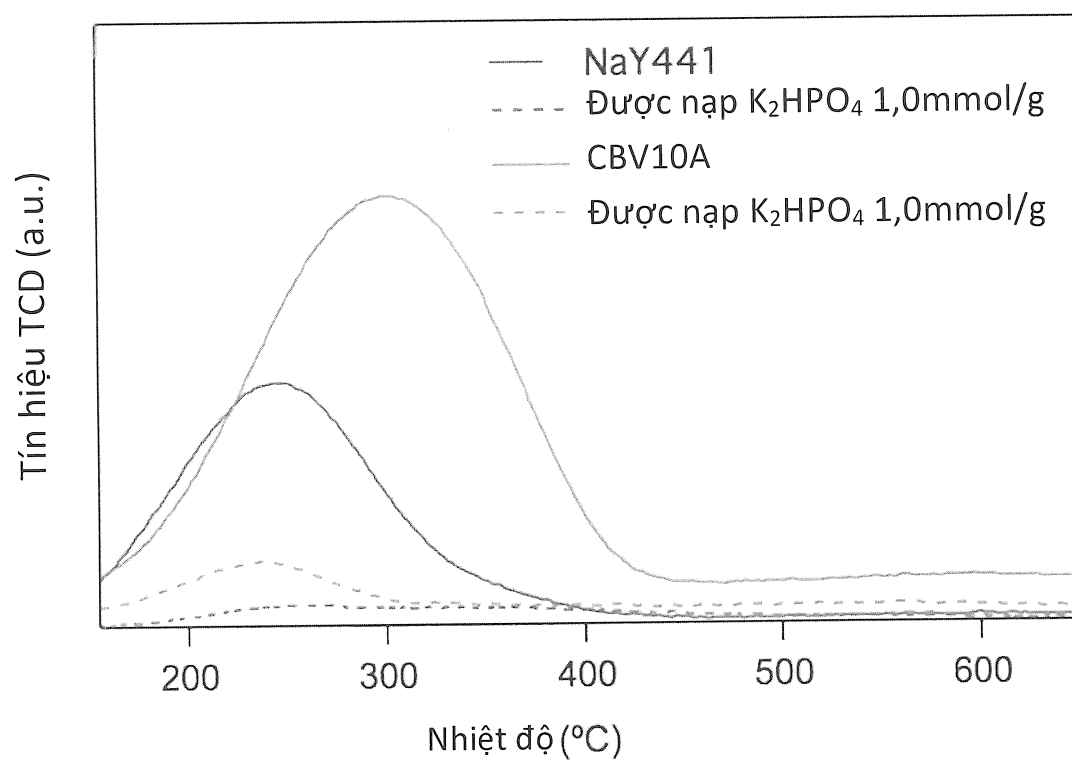
12/31

FIG. 12



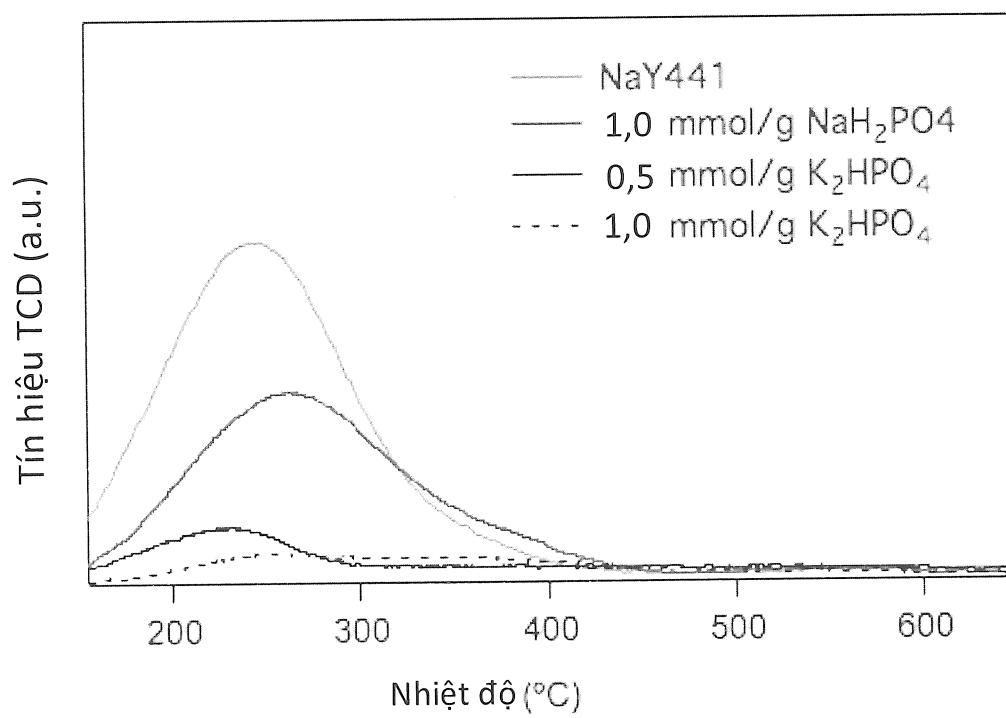
13/31

FIG. 13



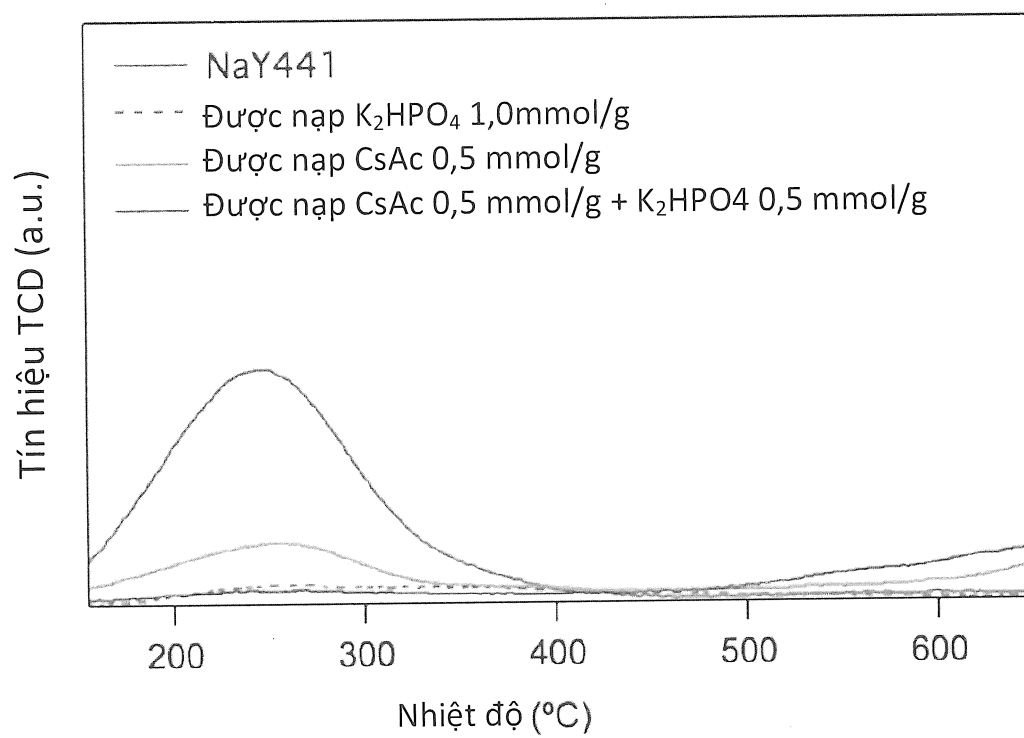
14/31

FIG 14



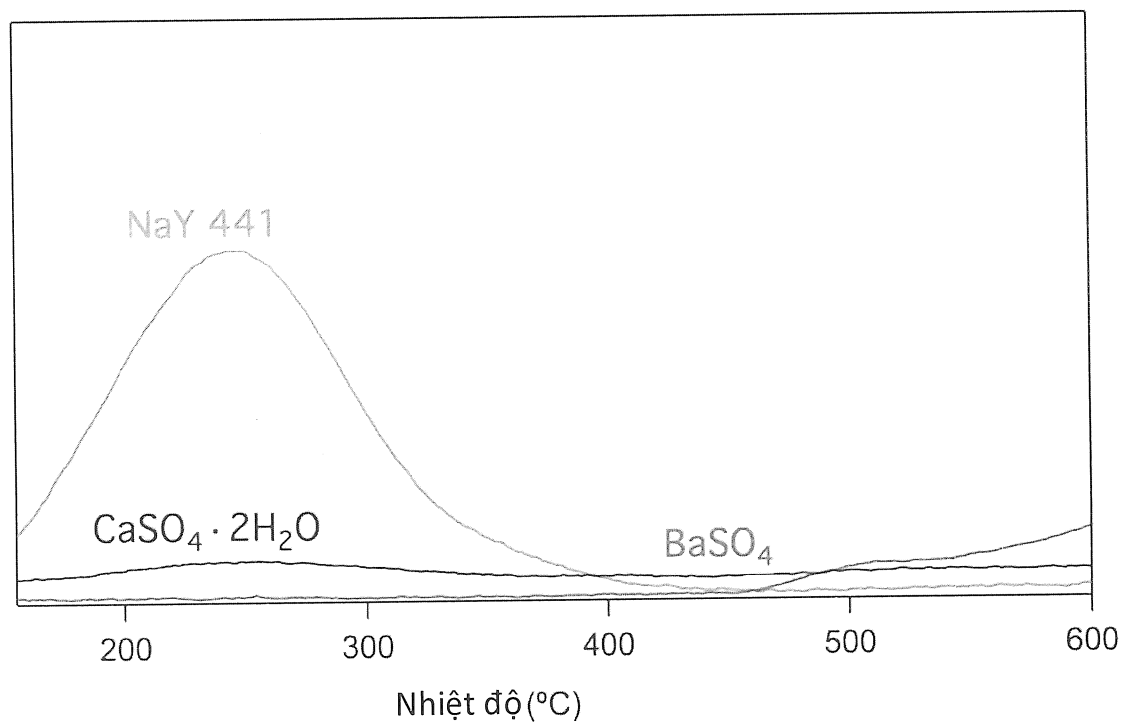
15/31

FIG 15



16/31

FIG. 16



17/31

FIG 17

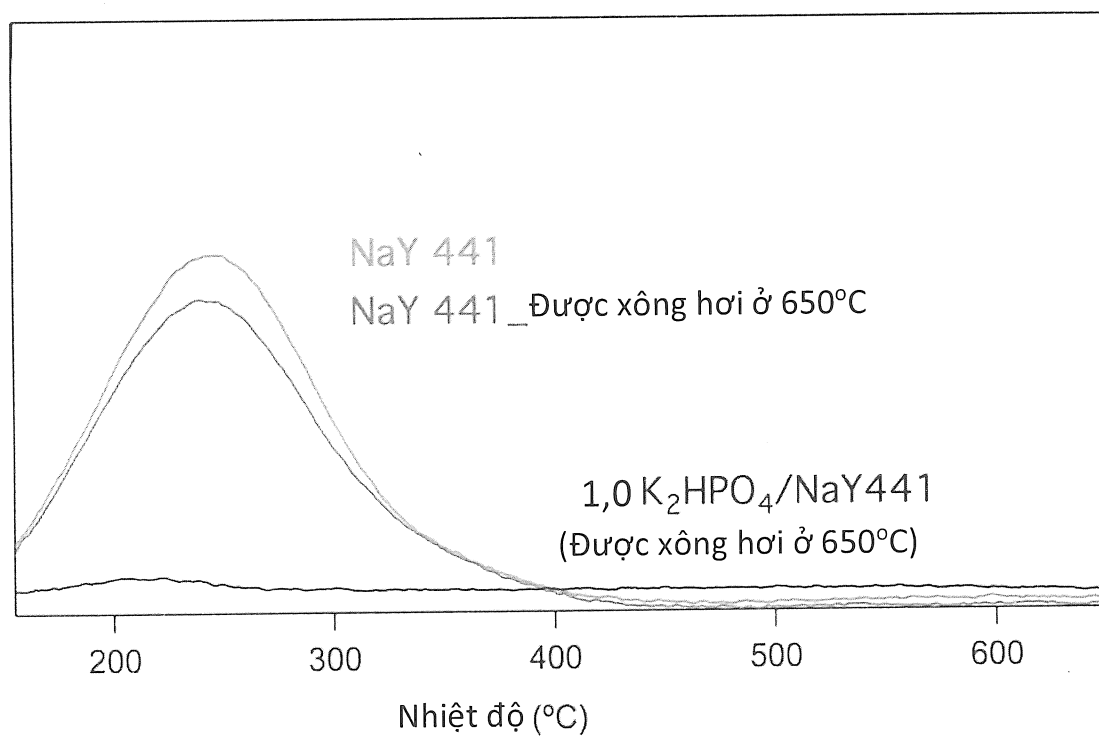
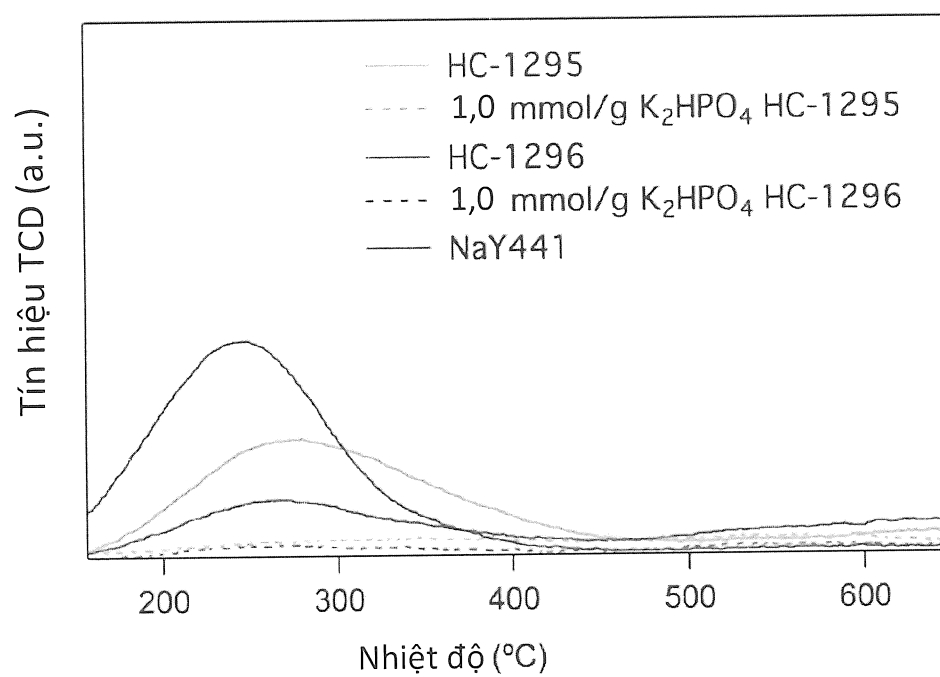
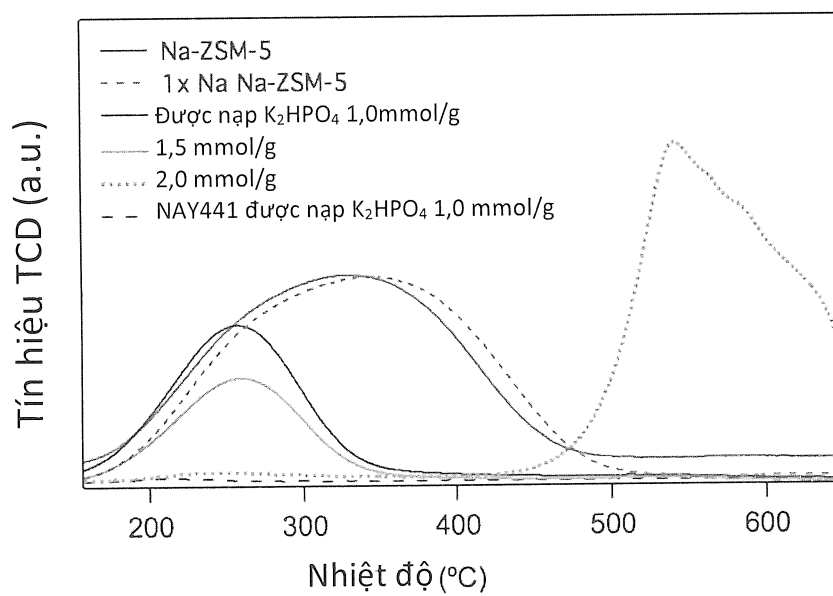


FIG 18



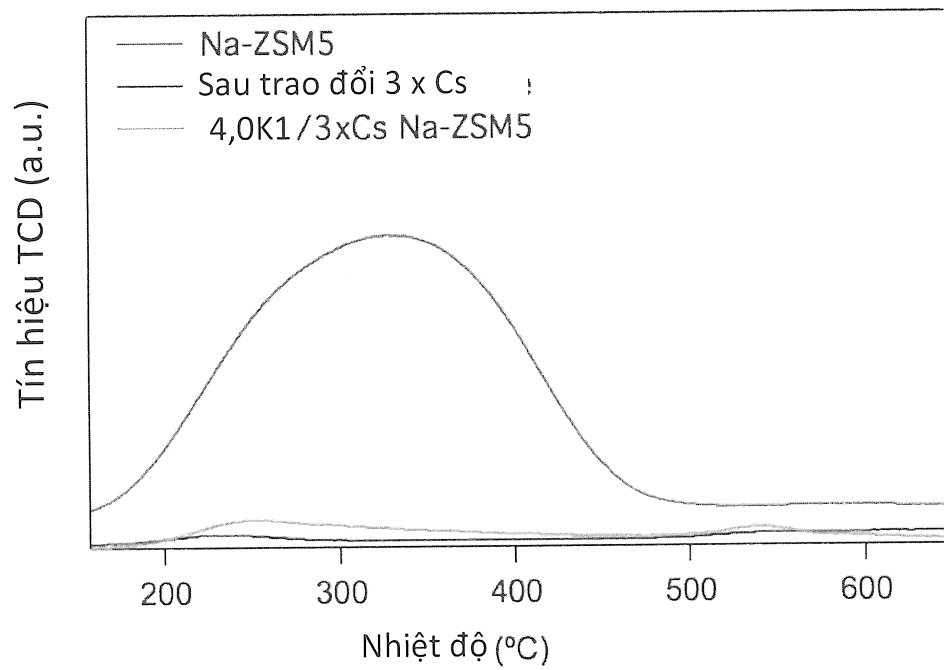
19/31

FIG. 19



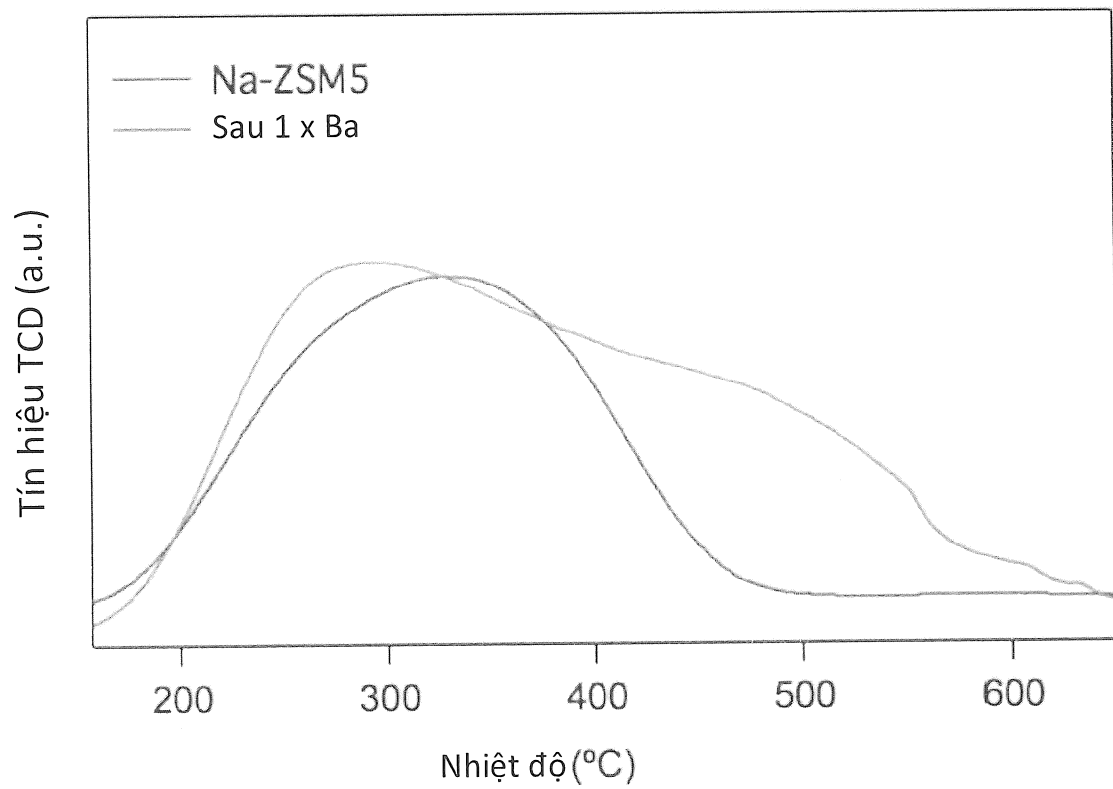
20/31

FIG. 20



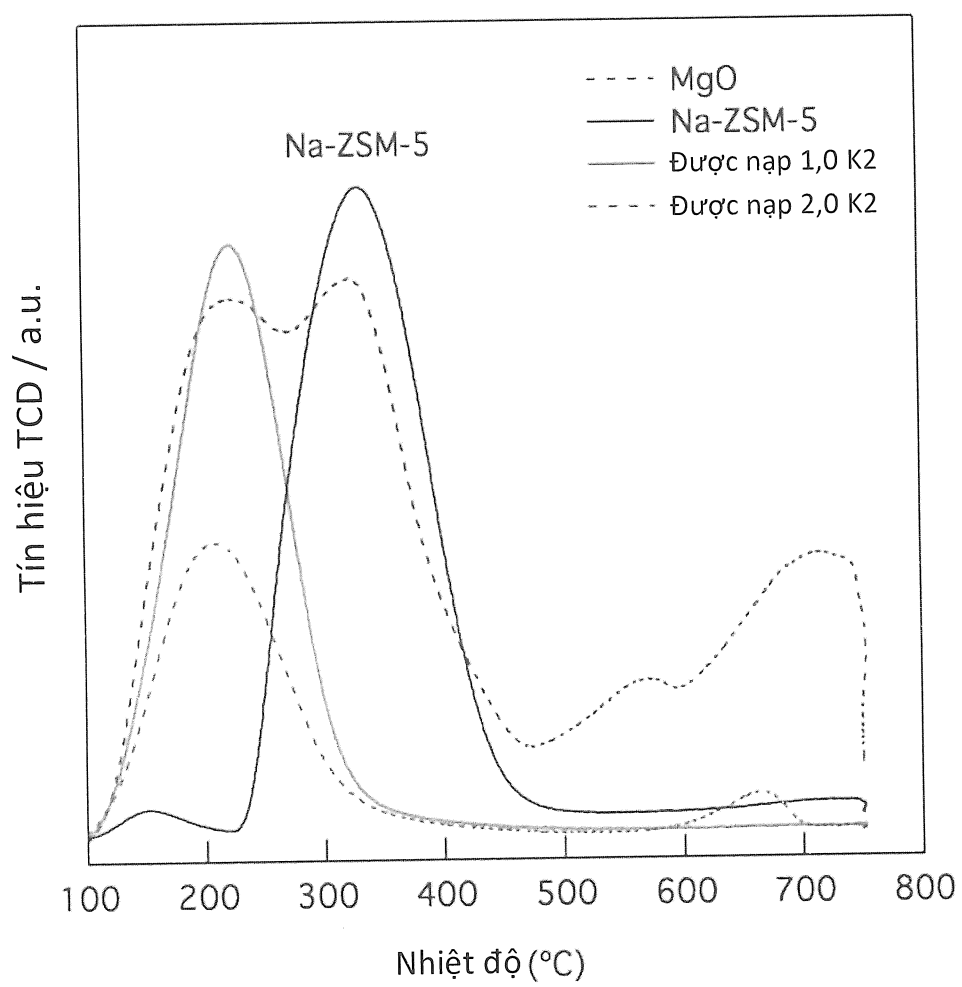
21/31

FIG. 21



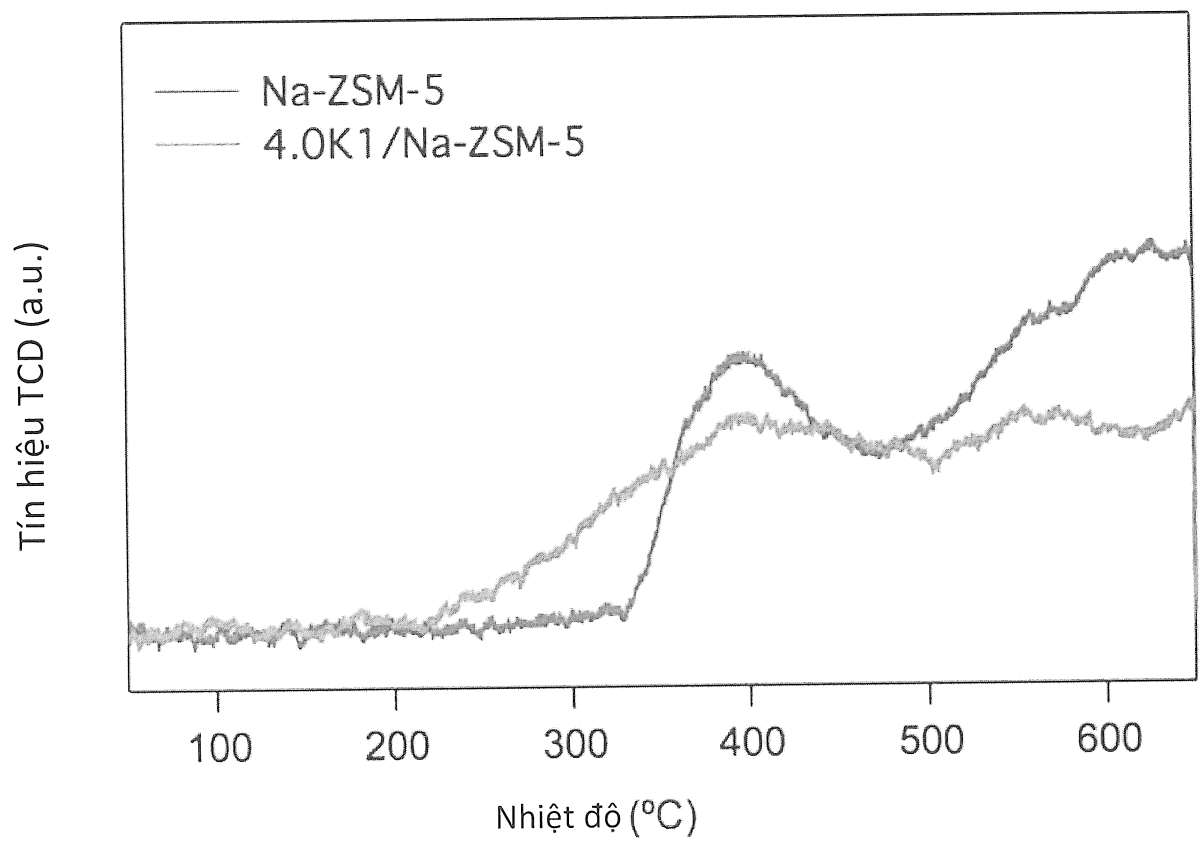
22/31

FIG. 22



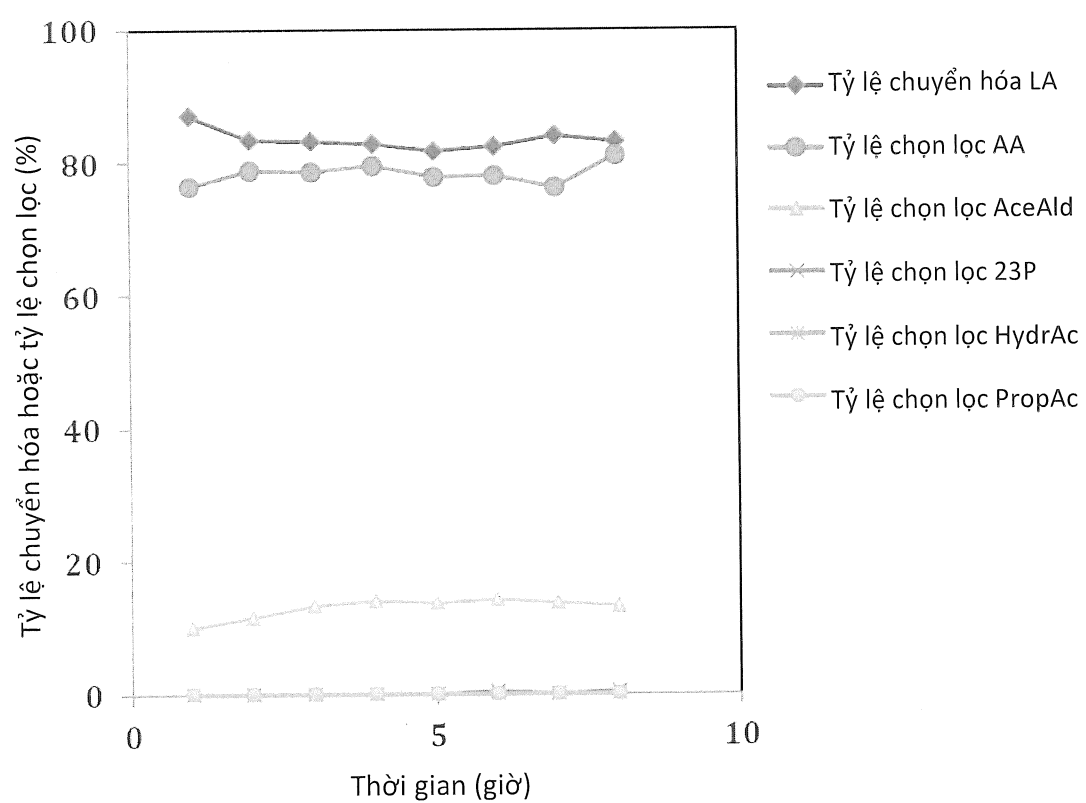
23/31

FIG. 23



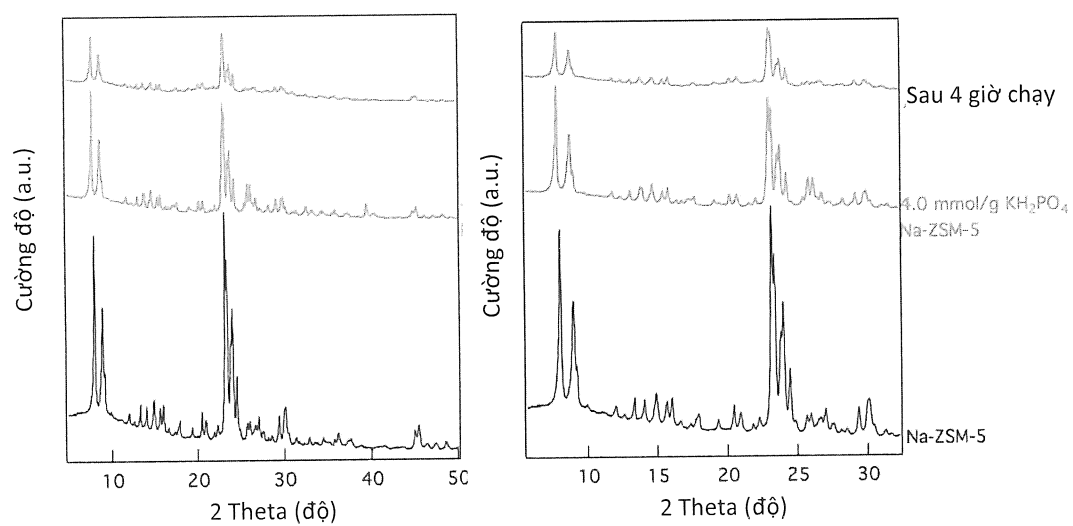
24/31

FIG. 24



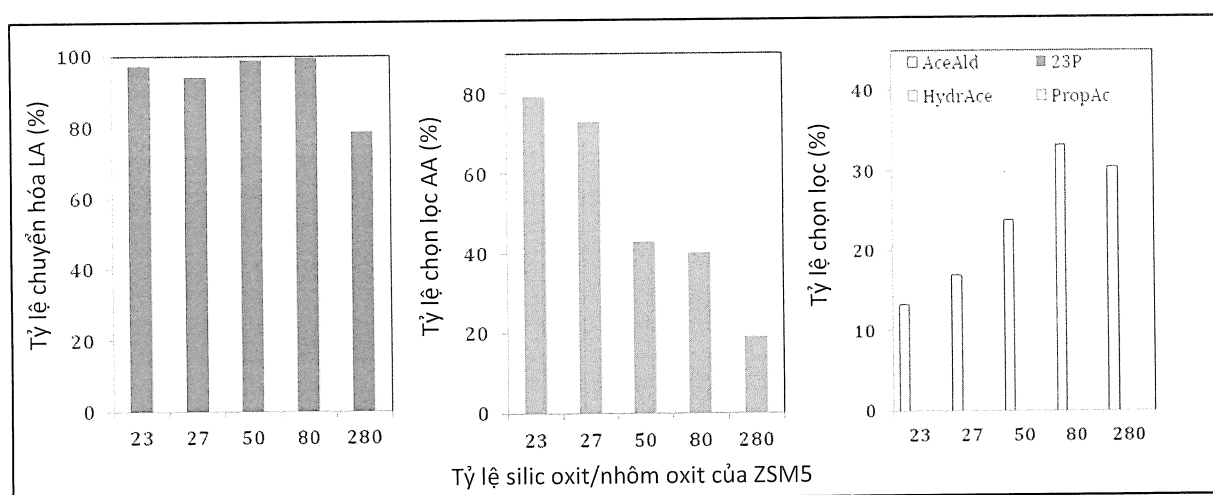
25/31

FIG. 25



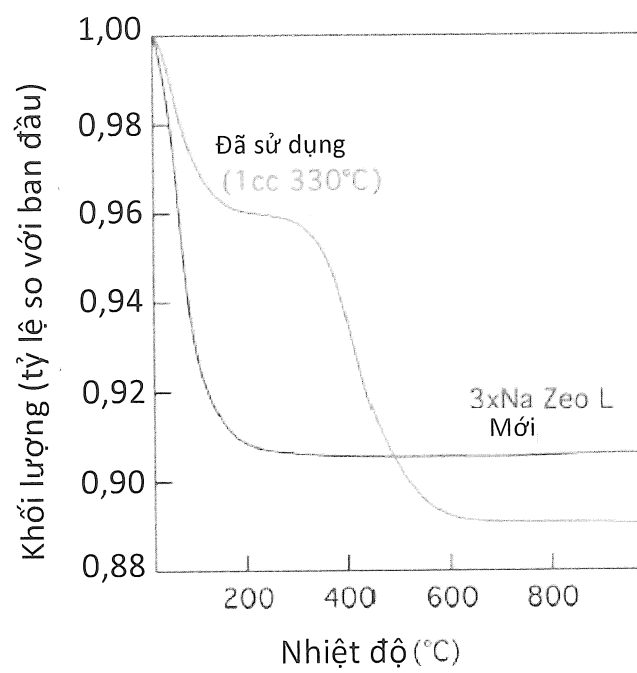
26/31

FIG. 26



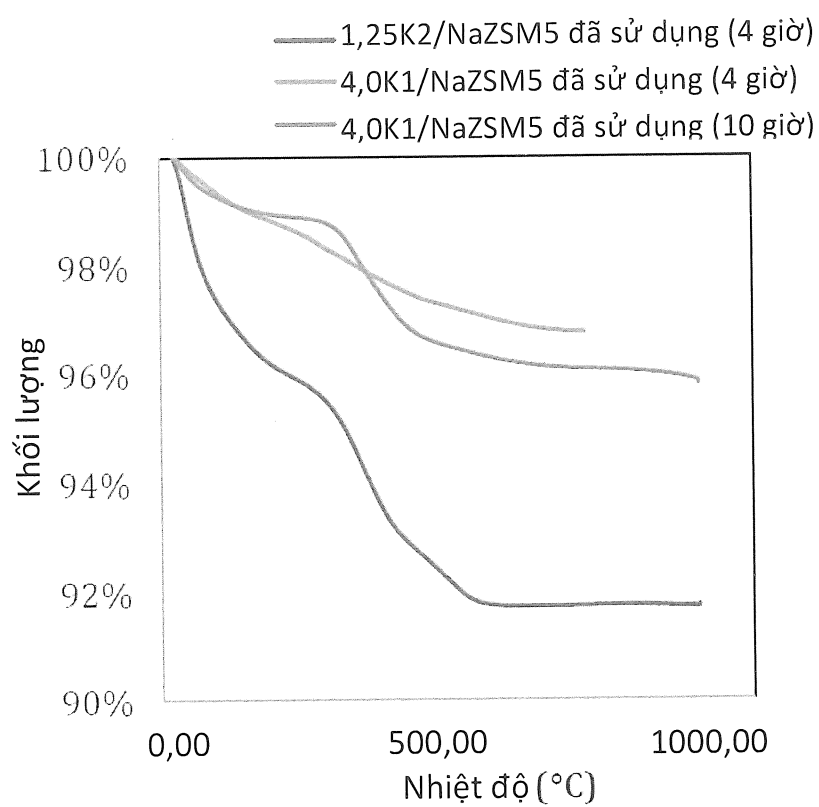
27/31

FIG. 27



28/31

FIG. 28



29/31

FIG. 29

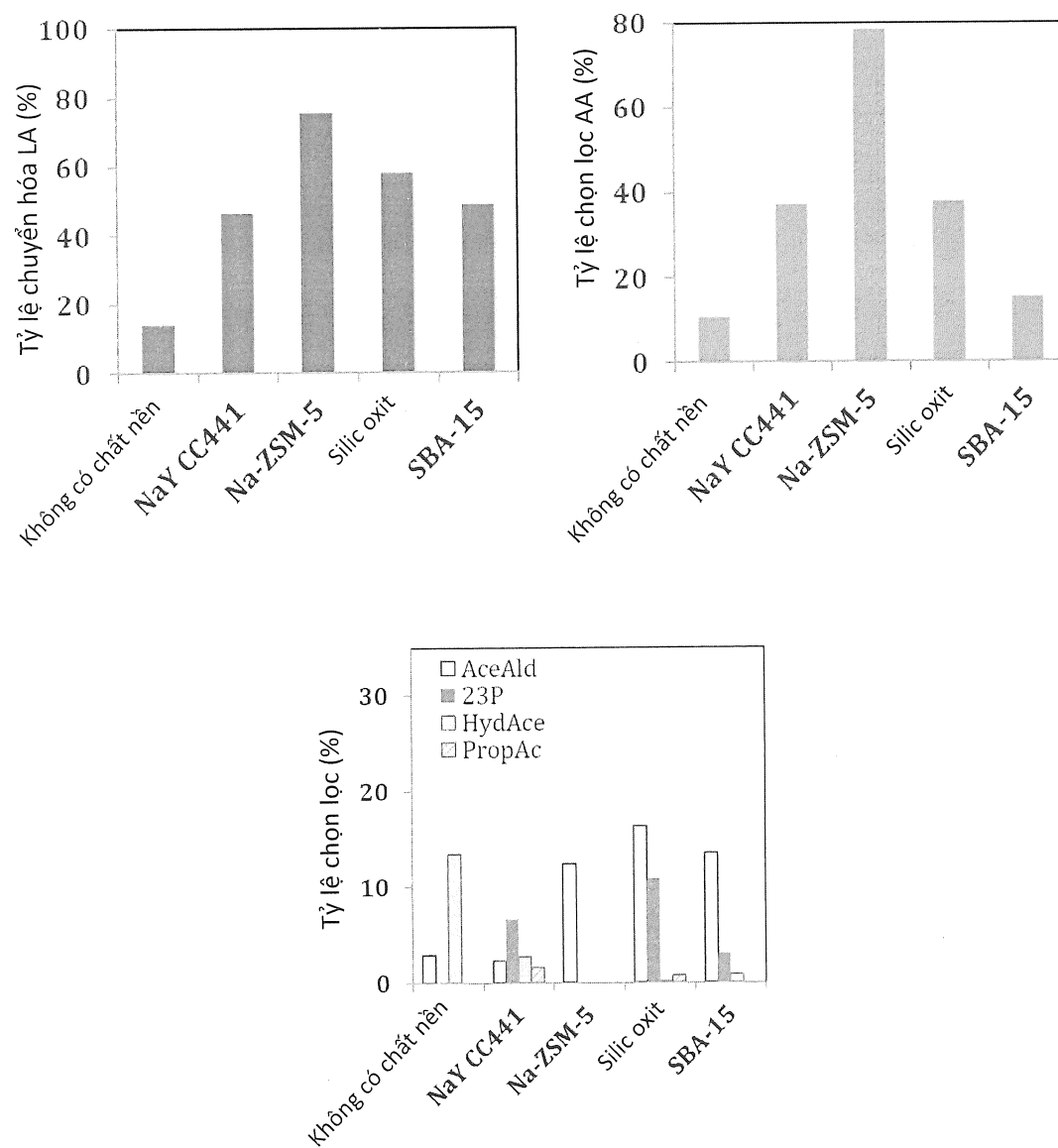
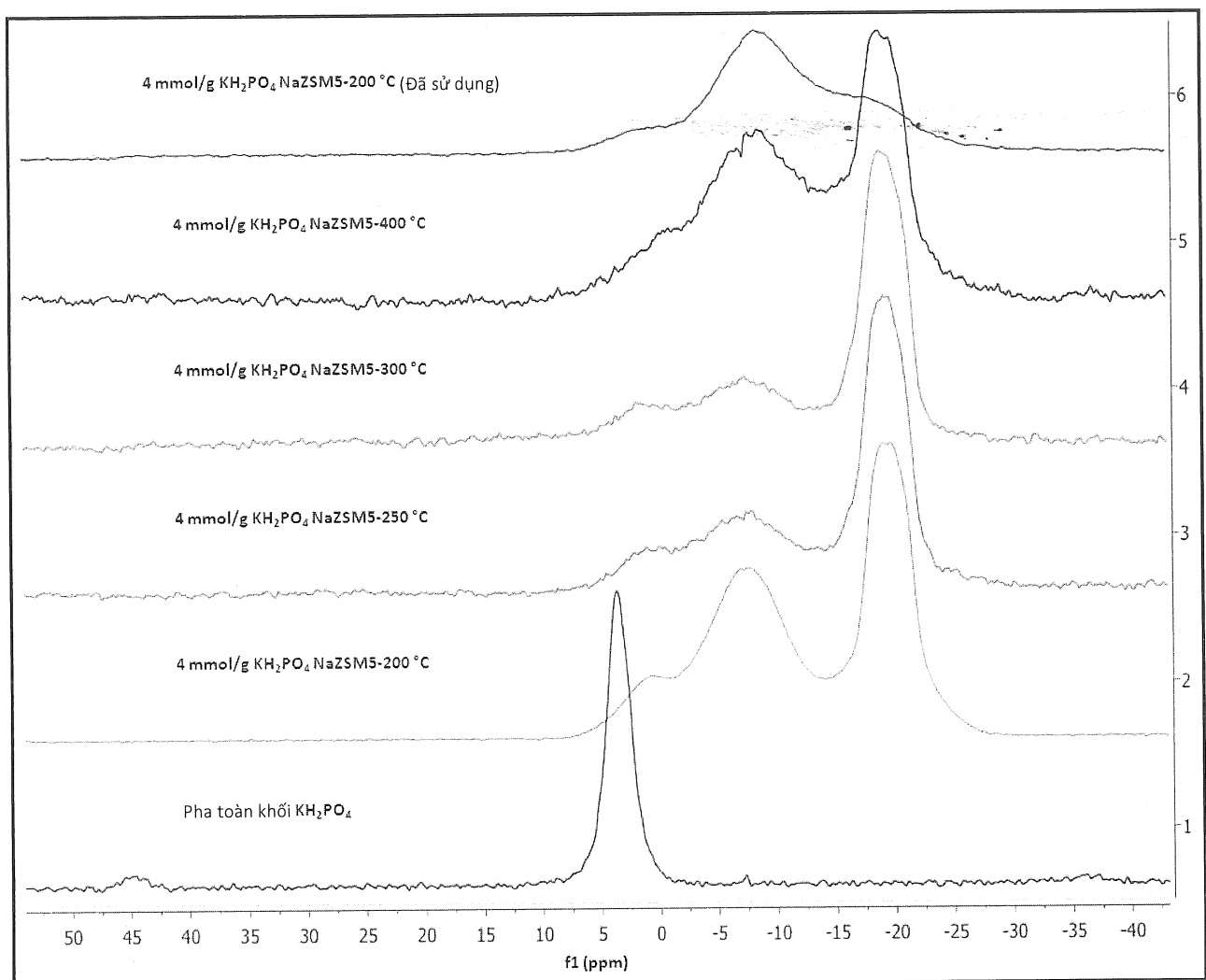


FIG. 30

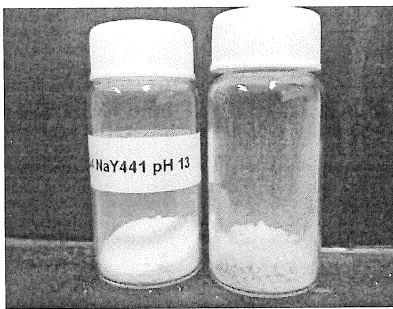


31/31

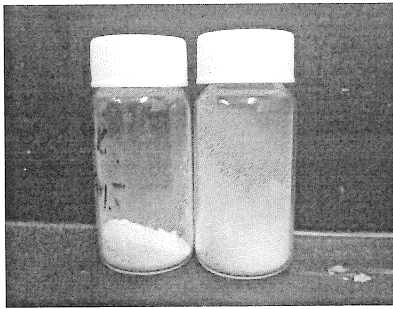
FIG. 31

Chất xúc tác mới và đã sử dụng

1,0 K2 (pH13)/NaY441



1,25 K2/NaZSM5



4,0 K1/NaZSM5

