



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ



1-0038760

(51)^{2020.01} B01J 23/656; C07C 31/20; C07C 29/00 (13) B

(21) 1-2020-07539

(22) 12/12/2019

(86) PCT/CN2019/124730 12/12/2019

(87) WO 2021/000523 A1 07/01/2021

(30) 201910589459.2 02/07/2019 CN

(45) 26/02/2024 431

(43) 27/06/2022 411

(73) DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES (CN)

457 Zhongshan Road Dalian, Liaoning 116023, China

(72) WANG, Aiqin (CN); LIU, Fei (CN); LEI, Nian (CN); MIAO, Zhili (CN); ZHANG, Tao (CN).

(74) Công ty Luật TNHH WINCO (WINCO LAW FIRM)

(54) PHƯƠNG PHÁP HOẠT HÓA TỐI ƯU HÓA DỪNG CHO CHẤT XÚC TÁC
HYDRO PHÂN POLYOL

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp hoạt hóa tối ưu hóa dùng cho chất xúc tác hydro phân polyol. Chất xúc tác này bao gồm chất mang và các thành phần có hoạt tính A và B, trong đó chất mang là một chất trong số nhôm oxit, silic oxit, ziricon oxit, titan oxit và rây phân tử H-ZSM-5, thành phần có hoạt tính A là một chất trong số vonfram oxit, molipden oxit và rheni oxit, và thành phần có hoạt tính B là một trong số các kim loại quý như ruteni, rhodi, paladi, iridi và platin. Sáng chế sử dụng giải pháp kỹ thuật trong đó khí hỗn hợp chứa hydro và nitơ được sử dụng làm nguyên liệu, nguyên liệu này được tiếp xúc với chất xúc tác, và nguyên tố kim loại hóa trị cao trong chất xúc tác được khử thành nguyên tố kim loại hoặc nguyên tố kim loại hoạt hóa có hóa trị thấp, mà có thể khiến cho glyxerol được hydro phân với tốc độ chuyển hóa cao và độ chọn lọc cao ở áp suất và nhiệt độ hydro nhất định để tạo ra 1,3-propandirol.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp hoạt hóa tối ưu hóa dùng cho chất xúc tác hydro phân polyol, được sử dụng chủ yếu để hoạt hóa chất xúc tác 1,3-propandiol được điều chế bằng cách hydro phân glyxerol.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong những năm gần đây, glyxerol, sản phẩm phụ của điêzen sinh học, được sản xuất với lượng lớn với sự phát triển nhanh của ngành điêzen sinh học, và sự chuyển hóa của glyxerol thô thành hóa chất bổ sung giá trị cao hơn nhận được sự chú ý lớn hơn. Glyxerol có thể được đưa trực tiếp đến bước hydro phân để tạo ra 1,3-propandiol bổ sung giá trị cao mà có thể được sử dụng trực tiếp làm nguyên liệu tổng hợp của chất chống đóng băng, chất dẻo hóa, chất tẩy rửa, chất bảo quản và chất nhũ hóa và cũng có thể được sử dụng trong ngành thực phẩm, mỹ phẩm và dược, với mục đích chính là phản ứng với axit terephthalic để tạo ra polyeste đầy triển vọng mới PTT. PTT, dưới dạng sợi polyeste mới có khả năng phân hủy sinh học, khắc phục các nhược điểm là polyetylen terephthalat (PET) là quá cứng và polybutylen terephthalat (PBT) là quá mềm, có độ đàn hồi bật lại, tính dễ nhuộm màu và khả năng phân hủy sinh học tốt, và có tiềm năng phát triển lớn trong các ngành thảm và chất dẻo công nghệ dệt. Hiện nay, các phương pháp sản xuất công nghiệp đối với 1,3-propandiol bao gồm phương pháp hydro hóa cacbonyl hóa etylen oxit của Shell Company và phương pháp hydro hóa hydrat hóa acrolein của Degussa Company.

Phương pháp hydro hóa cacbonyl hóa etylen oxit (bằng độc quyền sáng chế Trung Quốc số CN1201407A) nghĩa là etylen oxit và khí tổng hợp tạo ra 3-hydroxypropionaldehyt dưới tác động của chất xúc tác trên cơ sở coban, và tiếp đó 3-hydroxypropionaldehyt và hydro tạo ra 1,3-propandiol dưới tác động của chất xúc tác hydro hóa. Phương pháp hydro hóa hydrat hóa acrolein (Bằng độc quyền

sáng chế Trung Quốc số CN93114516.3) nghĩa là glyxerol hydrat dạng khí được khử hydrat để tạo ra acrolein dưới tác động của chất xúc tác axit rắn và tiếp đó được hydrat hóa để tạo ra 3-hydroxypropionaldehyt dưới tác động của chất xúc tác axit, và 3-hydroxypropionaldehyt tạo ra được hydro hóa để tạo ra 1,3-propandiol dưới tác động của chất xúc tác hydro hóa thường.

Phương pháp hydro hóa cacbonyl hóa etylen oxit có sự đầu tư lớn về thiết bị, độ khó kỹ thuật cao, và quy trình điều chế thô và không ổn định, và chất xúc tác trên cơ sở coban được sử dụng có tính độc cao. Phương pháp hydro hóa hydrat hóa acrolein có quy trình phức tạp và chi phí cao, và acrolein có tính độc cao, tính dễ cháy và dễ nổ, và khó bảo quản và vận chuyển.

Tài liệu (Appl. Microbiol. Biotechnol. 1992, 36, 592-597) mô tả phương pháp điều chế 1,3-propandiol từ chủng *Clostridium* bằng cách biến đổi sinh học, mà có thể chuyển hóa dung dịch glyxerol 110 g/L thành 1,3-propandiol 56 g/L sau 29 giờ. Phương pháp này có hiệu quả sản thấp do tác động của hoạt tính chuyển hóa sinh học và mức tiêu thụ năng lượng cao để tinh chế và tách 1,3-propandiol do nồng độ sản phẩm thấp.

Tài liệu (Journal of Catalysis. 2015, 323, 65-75) mô tả chất xúc tác 9Pt/8WO₃/Al₂O₃ để điều chế 1,3-propandiol bằng cách hydro phân trực tiếp glyxerol. Tác giả sáng chế sử dụng thiết bị phản ứng để khử 0,35 g chất xúc tác tại chỗ, áp suất khử là 0,1 MPa H₂, nhiệt độ khử là 450°C, thời gian khử là 1 giờ, và tốc độ dòng hydro là 100 ml/phút. 42 ml dung dịch nước glyxerol 5% được sử dụng làm nguyên liệu, áp suất ban đầu của hydro là 4,5 MPa, hiệu suất của 1,3-propandiol chỉ là 18,8% sau phản ứng ở nhiệt độ 220°C trong 24 giờ, và hiệu suất phản ứng là rất thấp.

Tài liệu (ACS Catal. 2015, 5, 5679-5695) mô tả chất xúc tác 8Pt-7.6Re/SiO₂. Tác giả sử dụng thiết bị phản ứng để khử chất xúc tác tại chỗ, áp suất khử là 1,4 MPa H₂, nhiệt độ khử là 120°C, và thời gian khử là 1 giờ. Chất xúc tác chuyển hóa 1% glyxerol ở nhiệt độ phản ứng 120°C và áp suất phản ứng 4 MPa H₂, và hiệu suất của 1,3-propandiol chỉ là 2,2% sau khi phản ứng trong 4 giờ.

Hiệu suất chuyển hóa glyxerol thành 1,3-propandiol trong phản ứng nêu trên là rất thấp, có thể liên quan đến phương pháp hoạt hóa chất xúc tác.

Việc điều chế 1,3-propandiol bằng cách hydro phân trực tiếp glyxerol đã nhận được sự chú ý lớn trong những năm gần đây do quy trình đơn giản và nguyên liệu rẻ tiền. Phương pháp hoạt hóa dùng cho chất xúc tác có tác động quan trọng lên phản ứng. Do đó, cần nghiên cứu và tối ưu hóa phương pháp hoạt hóa dùng cho chất xúc tác để cải thiện tỷ lệ chuyển hóa của glyxerol và hiệu suất của 1,3-propandiol để có thể áp dụng trong công nghiệp.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất phương pháp hoạt hóa tối ưu hóa dùng cho chất xúc tác hydro phân polyol, mà được sử dụng chủ yếu để hoạt hóa chất xúc tác 1,3-propandiol được điều chế bằng cách hydro phân glyxerol. So với giải pháp kỹ thuật đã biết, công nghệ của sáng chế cải thiện tỷ lệ chuyển hóa của glyxerol và hiệu suất của 1,3-propandiol.

Sáng chế đề xuất phương pháp hoạt hóa tối ưu hóa dùng cho chất xúc tác hydro phân polyol, và chất xúc tác này bao gồm chất mang và các thành phần có hoạt tính A và B, trong đó chất mang là một chất trong số nhôm oxit, silic oxit, ziricon oxit, titan oxit và rây phân tử, thành phần có hoạt tính A là một trong số vonfram oxit, molipden oxit và rheni oxit, và thành phần có hoạt tính B là một trong số các kim loại quý như ruteni, rhodi, paladi, iridi và platin. Phương pháp hoạt hóa dùng cho chất xúc tác là như sau: sử dụng khí hỗn hợp chứa hydro và nitơ làm nguyên liệu, trong đó vận tốc không gian thể tích nằm trong khoảng từ 100 đến 10000/giờ, áp suất phản ứng khử nằm trong khoảng từ 0 đến 10,0 MPa, nhiệt độ khử nằm trong khoảng từ 100 đến 600°C, việc lập trình nhiệt độ được sử dụng cho sự tăng nhiệt độ khử, và tốc độ tăng nhiệt độ được kiểm soát để nhỏ hơn 20°C/phút.

Chất xúc tác theo sáng chế được điều chế bằng phương pháp tắm liên tục, và quy trình cụ thể là như sau:

Dung dịch tiền chất (amoni metatungstat, amoni molipdat hoặc amoni

perhenat) của thành phần có hoạt tính A (một trong số vonfram oxit, molipden oxit và rheni oxit) được tẩm trong chất mang (một trong số nhôm oxit, silic oxit, zircon oxit, titan oxit và rây phân tử) bằng phương pháp ướt trong thời gian từ 1 đến 18 giờ, được sấy trong lò ở nhiệt độ 120°C trong hơn 10 giờ, và được nung trong lò nung ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 300 đến 900°C trong thời gian từ 1 đến 10 giờ để thu được oxit hỗn hợp được đánh dấu là A/chất mang, và dung dịch tiền chất (ruteni clorua, rhodi clorua, paladi clorua, axit cloiridic hoặc axit cloplatinic) của thành phần có hoạt tính B (một trong số các kim loại quý như ruteni, rhodi, paladi, iridi và platin) được tẩm trong A/chất mang bằng phương pháp ướt trong thời gian từ 1 đến 18 giờ, được sấy trong lò ở nhiệt độ 120°C trong hơn 10 giờ, và được nung trong lò nung ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 300 đến 900°C trong thời gian từ 1 đến 10 giờ để thu được chất xúc tác được đánh dấu là B/A/chất mang.

Chất xúc tác theo sáng chế được khử bằng thiết bị phản ứng tầng cố định liên tục tại chỗ, và quy trình cụ thể là như sau:

Khí hỗn hợp chứa hydro và nitơ được sử dụng làm nguyên liệu (với lượng hydro lớn hơn hoặc bằng 10% và nhỏ hơn hoặc bằng 100%), vận tốc không gian thể tích nằm trong khoảng từ 500 đến 5000/giờ, áp suất phản ứng khử nằm trong khoảng từ 0 đến 6,0 MPa, nhiệt độ khử nằm trong khoảng từ 100 đến 600°C, việc lập trình nhiệt độ được sử dụng cho sự tăng nhiệt độ khử, và tốc độ tăng nhiệt độ được kiểm soát để nhỏ hơn 20°C/phút.

Chất xúc tác được sử dụng trong phản ứng điều chế 1,3-propandiol bằng cách hydro phân dung dịch nước glyxerol, và các điều kiện phản ứng là như sau: phản ứng được tiến hành trong thiết bị phản ứng tầng cố định liên tục, và nguyên liệu phản ứng là dung dịch nước glyxerol, trong đó nồng độ khối lượng của nguyên liệu nằm trong khoảng từ 1% đến 100%, áp suất hydro nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10 MPa, nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 80 đến 300°C, thời gian phản ứng nằm trong khoảng từ 0,2 đến 80 giờ, và lượng chất xúc tác sử dụng nằm trong khoảng từ 0,01 đến 5 g. Sản phẩm lỏng đã làm nguội được phân tích bằng sắc ký

khí Agilent7890B được trang bị với các cột mao dẫn INNO WAX, và sản phẩm khí được phân tích bởi sắc ký khí Agilent7890B được trang bị với các cột có đệm HayeSep.

So với giải pháp kỹ thuật đã biết, sáng chế có thể cải thiện đáng kể tỷ lệ chuyển hóa của glyxerol và hiệu suất của 1,3-propandiol.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế còn được mô tả dưới đây kết hợp với các phương án cụ thể và các ví dụ tham khảo.

Phương án 1

Chất xúc tác được sử dụng là $\text{Pt}/\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($2,2 \leq x \leq 2,7$) chứa Pt với lượng 2% khối lượng, W với lượng 10% khối lượng và chất mang Al_2O_3 ở dạng phần còn lại. Chất xúc tác này được điều chế bằng phương pháp tẩm chớm ướt liên tục, và các bước điều chế cụ thể là như sau: nạp dung dịch tiền chất (amoni metatungstat) của thành phần có hoạt tính vonfram oxit trên chất mang nhôm oxit bằng phương pháp tẩm chớm ướt, tẩm trong 15 giờ, sấy trong lò ở nhiệt độ 120°C trong 15 giờ và nung trong lò nung ở nhiệt độ 500°C trong 5 giờ để thu được oxit hỗn hợp được đánh dấu là $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$; và nạp dung dịch tiền chất (axit cloplatinic) của thành phần có hoạt tính platin trên $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ bằng phương pháp tẩm chớm ướt, tẩm trong 15 giờ, sấy trong lò ở nhiệt độ 120°C trong 15 giờ và nung trong lò nung ở nhiệt độ 500°C trong 5 giờ để thu được chất xúc tác được đánh dấu là $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Thiết bị phản ứng tầng cố định liên tục được dùng để hoạt hóa khử chất xúc tác $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, và quy trình cụ thể là như sau: khí hỗn hợp chứa hydro và nitơ được sử dụng làm nguyên liệu (với lượng thể tích của hydro bằng 50%) để nạp 1 g chất xúc tác, trong đó vận tốc không gian thể tích là 2000/giờ, áp suất phản ứng khử là 3 MPa, nhiệt độ khử là 400°C , việc lập trình nhiệt độ được sử dụng cho sự tăng nhiệt độ khử, tốc độ tăng nhiệt độ được kiểm soát ở $2^\circ\text{C}/\text{phút}$, và mẫu thử đã khử được đánh dấu là $\text{Pt}/\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$. Sau khi khử, glyxerol được chuyển hóa trực tiếp trên thiết bị phản ứng tầng cố định, nồng độ khối lượng của dung dịch nước glyxerol là 50%, nhiệt độ phản ứng là 200°C , áp suất phản ứng là 7 MPa, vận

tốc không gian chất khí là 1000/giờ, và vận tốc không gian chất lỏng là 2/giờ.

Phương án 2

Nồng độ thể tích của hydro trong khí hỗn hợp gồm hydro và nitơ được thay đổi đến 20%, và các điều kiện khác là giống như các điều kiện trong phương án 1.

Phương án 3

Nồng độ thể tích của hydro trong khí hỗn hợp gồm hydro và nitơ được thay đổi đến 80%, và các điều kiện khác là giống như các điều kiện trong phương án 1.

Phương án 4

Vận tốc không gian thể tích của khí hỗn hợp gồm hydro và nitơ (với lượng thể tích của hydro bằng 50%) được thay đổi đến 500/giờ, và các điều kiện khác là giống như các điều kiện trong phương án 1.

Phương án 5

Vận tốc không gian thể tích của khí hỗn hợp gồm hydro và nitơ (với lượng thể tích của hydro bằng 50%) được thay đổi đến 4000/giờ, và các điều kiện khác là giống như các điều kiện trong phương án 1.

Phương án 6

Áp suất khử được thay đổi đến 0,1 MPa, và các điều kiện khác là giống như các điều kiện trong phương án 1.

Phương án 7

Áp suất khử được thay đổi đến 1 MPa, và các điều kiện khác là giống như các điều kiện trong phương án 1.

Phương án 8

Áp suất khử được thay đổi đến 5 MPa, và các điều kiện khác là giống như các điều kiện trong phương án 1.

Phương án 9

Nhiệt độ khử được thay đổi đến 100°C, và các điều kiện khác là giống như các điều kiện trong phương án 1.

Phương án 10

Nhiệt độ khử được thay đổi đến 200°C, và các điều kiện khác là giống như

các điều kiện trong phương án 1.

Phương án 11

Nhiệt độ khử được thay đổi đến 300°C, và các điều kiện khác là giống như các điều kiện trong phương án 1.

Phương án 12

Nhiệt độ khử được thay đổi đến 500°C, và các điều kiện khác là giống như các điều kiện trong phương án 1.

Phương án 13

Nhiệt độ khử được thay đổi đến 600°C, và các điều kiện khác là giống như các điều kiện trong phương án 1.

Phương án 14

Tốc độ tăng nhiệt độ trong quá trình khử được thay đổi đến 0,5°C/phút, và các điều kiện khác là giống như các điều kiện trong phương án 1.

Phương án 15

Tốc độ tăng nhiệt độ trong quá trình khử được thay đổi đến 5°C/phút, và các điều kiện khác là giống như các điều kiện trong phương án 1.

Phương án 16

Tốc độ tăng nhiệt độ trong quá trình khử được thay đổi đến 10°C/phút, và các điều kiện khác là giống như các điều kiện trong phương án 1.

Phương án 17

Chất xúc tác được sử dụng là $\text{Ir/ReO}_z/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($0,5 \leq z \leq 2,0$) chứa Ir với lượng 2% khối lượng, Re với lượng 10% khối lượng và chất mang Al_2O_3 ở dạng phần còn lại. Chất xúc tác này được điều chế bằng phương pháp tẩm chớm ướt liên tục, và các bước điều chế cụ thể là như sau: nạp dung dịch tiền chất (amoni perhenat) của thành phần có hoạt tính rheni oxit trên chất mang nhôm oxit bằng phương pháp tẩm chớm ướt, tẩm trong 15 giờ, sấy trong lò ở nhiệt độ 120°C trong 15 giờ và nung trong lò nung ở nhiệt độ 500°C trong 5 giờ để thu được oxit hỗn hợp được đánh dấu là $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$; và nạp dung dịch tiền chất (axit cloiridic) của thành phần có hoạt tính iridi trên $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ bằng phương pháp tẩm chớm ướt, tẩm trong 15

giờ, sấy trong lò ở 120°C trong 15 giờ và nung trong lò nung ở nhiệt độ 500°C trong 5 giờ để thu được chất xúc tác được đánh dấu là Ir/Re₂O₇/Al₂O₃. Thiết bị phản ứng tầng cố định liên tục được dùng để hoạt hóa khử chất xúc tác Ir/Re₂O₇/Al₂O₃, và quy trình cụ thể là như sau: khí hỗn hợp chứa hydro và nitơ được sử dụng làm nguyên liệu (với lượng thể tích của hydro bằng 20%) để nạp 1 g chất xúc tác, trong đó vận tốc không gian thể tích là 2000/giờ, áp suất phản ứng khử là 3 MPa, nhiệt độ khử là 300°C, việc lập trình nhiệt độ được sử dụng cho sự tăng nhiệt độ khử, tốc độ tăng nhiệt độ được kiểm soát ở 5°C/phút, và mẫu thử đã khử được đánh dấu là Ir/ReO₂/Al₂O₃. Sau khi khử, glyxerol được chuyển hóa trực tiếp trên thiết bị phản ứng tầng cố định, nồng độ khối lượng của dung dịch nước glyxerol là 50%, nhiệt độ phản ứng là 200°C, áp suất phản ứng là 7 MPa, vận tốc không gian chất khí là 1000/giờ, và vận tốc không gian chất lỏng là 2/giờ.

Phương án 18

Nồng độ thể tích của hydro trong khí hỗn hợp gồm hydro và nitơ được thay đổi đến 50%, và các điều kiện khác là giống như các điều kiện trong phương án 17.

Phương án 19

Nồng độ thể tích của hydro trong khí hỗn hợp gồm hydro và nitơ được thay đổi đến 80%, và các điều kiện khác là giống như các điều kiện trong phương án 17.

Phương án 20

Vận tốc không gian thể tích của khí hỗn hợp gồm hydro và nitơ (với lượng thể tích của hydro bằng 20%) được thay đổi đến 500/giờ, và các điều kiện khác là giống như các điều kiện trong phương án 17.

Phương án 21

Vận tốc không gian thể tích của khí hỗn hợp gồm hydro và nitơ (với lượng thể tích của hydro bằng 20%) được thay đổi đến 4000/giờ, và các điều kiện khác là giống như các điều kiện trong phương án 17.

Phương án 22

Áp suất khử được thay đổi đến 0,1 MPa, và các điều kiện khác là giống như các điều kiện trong phương án 17.

Phương án 23

Áp suất khử được thay đổi đến 1 MPa, và các điều kiện khác là giống như các điều kiện trong phương án 17.

Phương án 24

Áp suất khử được thay đổi đến 5 MPa, và các điều kiện khác là giống như các điều kiện trong phương án 17.

Phương án 25

Nhiệt độ khử được thay đổi đến 100°C, và các điều kiện khác là giống như các điều kiện trong phương án 17.

Phương án 26

Nhiệt độ khử được thay đổi đến 200°C, và các điều kiện khác là giống như các điều kiện trong phương án 17.

Phương án 27

Nhiệt độ khử được thay đổi đến 400°C, và các điều kiện khác là giống như các điều kiện trong phương án 17.

Phương án 28

Nhiệt độ khử được thay đổi đến 500°C, và các điều kiện khác là giống như các điều kiện trong phương án 17.

Phương án 29

Nhiệt độ khử được thay đổi đến 600°C, và các điều kiện khác là giống như các điều kiện trong phương án 17.

Phương án 30

Tốc độ tăng nhiệt độ trong quá trình khử được thay đổi đến 0,5°C/phút, và các điều kiện khác là giống như các điều kiện trong phương án 17.

Phương án 31

Tốc độ tăng nhiệt độ trong quá trình khử được thay đổi đến 2°C/phút, và các điều kiện khác là giống như các điều kiện trong phương án 17.

Phương án 32

Tốc độ tăng nhiệt độ trong quá trình khử được thay đổi đến 10°C/phút, và

các điều kiện khác là giống như các điều kiện trong phương án 17.

Phương án 33

Chất xúc tác được sử dụng là $\text{Ru}/\text{MoO}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($2,0 \leq y \leq 2,5$) chứa Ru với lượng 2% khối lượng, Mo với lượng 10% khối lượng và chất mang Al_2O_3 ở dạng phần còn lại. Chất xúc tác này được điều chế bằng phương pháp tẩm chớm ướt liên tục, và các bước điều chế cụ thể là như sau: nạp dung dịch tiền chất (amoni molipdat) của thành phần có hoạt tính rheni oxit trên chất mang nhôm oxit bằng phương pháp tẩm chớm ướt, tẩm trong 15 giờ, sấy trong lò ở nhiệt độ 120°C trong 15 giờ và nung trong lò nung ở nhiệt độ 500°C trong 5 giờ để thu được oxit hỗn hợp được đánh dấu là $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$; và nạp dung dịch tiền chất (ruteni clorua) của thành phần có hoạt tính iridi trên $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ bằng phương pháp tẩm chớm ướt, tẩm trong 15 giờ, sấy trong lò ở nhiệt độ 120°C trong 15 giờ và nung trong lò nung ở nhiệt độ 500°C trong 5 giờ để thu được chất xúc tác được đánh dấu là $\text{Ru}/\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Thiết bị phản ứng tầng cố định liên tục được dùng để hoạt hóa khử chất xúc tác $\text{Ru}/\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, và quy trình cụ thể là như sau: khí hỗn hợp chứa hydro và nitơ được sử dụng làm nguyên liệu (với lượng thể tích của hydro bằng 20%) để nạp 1 g chất xúc tác, trong đó vận tốc không gian thể tích là 2000/giờ, áp suất phản ứng khử là 1 MPa, nhiệt độ khử là 200°C , việc lập trình nhiệt độ được sử dụng cho sự tăng nhiệt độ khử, tốc độ tăng nhiệt độ được kiểm soát ở $5^\circ\text{C}/\text{phút}$, và mẫu thử đã khử được đánh dấu là $\text{Ru}/\text{MoO}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$. Sau khi khử, glyxerol được chuyển hóa trực tiếp trên thiết bị phản ứng tầng cố định, nồng độ khối lượng của dung dịch nước glyxerol là 50%, nhiệt độ phản ứng là 200°C , áp suất phản ứng là 7 MPa, vận tốc không gian chất khí là 1000/giờ, và vận tốc không gian chất lỏng là 2/giờ.

Phương án 34

Nồng độ thể tích của hydro trong khí hỗn hợp gồm hydro và nitơ được thay đổi đến 50%, và các điều kiện khác là giống như các điều kiện trong phương án 33.

Phương án 35

Nồng độ thể tích của hydro trong khí hỗn hợp gồm hydro và nitơ được thay

đổi đến 80%, và các điều kiện khác là giống như các điều kiện trong phương án 33.

Phương án 36

Vận tốc không gian thể tích của khí hỗn hợp gồm hydro và nitơ (với lượng thể tích của hydro bằng 20%) được thay đổi đến 500/giờ, và các điều kiện khác là giống như các điều kiện trong phương án 33.

Phương án 37

Vận tốc không gian thể tích của khí hỗn hợp gồm hydro và nitơ (với lượng thể tích của hydro bằng 20%) được thay đổi đến 4000/giờ, và các điều kiện khác là giống như các điều kiện trong phương án 33.

Phương án 38

Áp suất khử được thay đổi đến 0,1 MPa, và các điều kiện khác là giống như các điều kiện trong phương án 33.

Phương án 39

Áp suất khử được thay đổi đến 3 MPa, và các điều kiện khác là giống như các điều kiện trong phương án 33.

Phương án 40

Áp suất khử được thay đổi đến 5 MPa, và các điều kiện khác là giống như các điều kiện trong phương án 33.

Phương án 41

Nhiệt độ khử được thay đổi đến 100°C, và các điều kiện khác là giống như các điều kiện trong phương án 33.

Phương án 42

Nhiệt độ khử được thay đổi đến 300°C, và các điều kiện khác là giống như các điều kiện trong phương án 33.

Phương án 43

Nhiệt độ khử được thay đổi đến 400°C, và các điều kiện khác là giống như các điều kiện trong phương án 33.

Phương án 44

Nhiệt độ khử được thay đổi đến 500°C, và các điều kiện khác là giống như

các điều kiện trong phương án 33.

Phương án 45

Nhiệt độ khử được thay đổi đến 600°C, và các điều kiện khác là giống như các điều kiện trong phương án 33.

Phương án 46

Tốc độ tăng nhiệt độ trong quá trình khử được thay đổi đến 0,5°C/phút, và các điều kiện khác là giống như các điều kiện trong phương án 33.

Phương án 47

Tốc độ tăng nhiệt độ trong quá trình khử được thay đổi đến 2°C/phút, và các điều kiện khác là giống như các điều kiện trong phương án 33.

Phương án 48

Tốc độ tăng nhiệt độ trong quá trình khử được thay đổi đến 10°C/phút, và các điều kiện khác là giống như các điều kiện trong phương án 33.

Ví dụ tham khảo 1

Chất xúc tác không được hoạt hóa khử, và các điều kiện khác là giống như các điều kiện trong phương án 1.

Ví dụ tham khảo 2

Chất xúc tác không được hoạt hóa khử, và các điều kiện khác là giống như các điều kiện trong phương án 17.

Ví dụ tham khảo 3

Chất xúc tác không được hoạt hóa khử, và các điều kiện khác là giống như các điều kiện trong phương án 33.

Ví dụ tham khảo 4

Chất xúc tác được sử dụng là Pt/Al₂O₃ chứa Pt với lượng 2% khối lượng và chất mang Al₂O₃ ở dạng phần còn lại. Chất xúc tác này được điều chế bằng phương pháp tẩm chớm ướt, và các bước điều chế cụ thể là như sau: nạp dung dịch tiền chất (axit cloplatinic) của thành phần có hoạt tính platin trên Al₂O₃ bằng phương pháp tẩm chớm ướt, tẩm trong 15 giờ, sấy trong lò ở nhiệt độ 120°C trong 15 giờ và nung trong lò nung ở nhiệt độ 500°C trong 5 giờ để thu được chất xúc tác được

đánh dấu là Pt/Al₂O₃. Thiết bị phản ứng tầng cố định liên tục được dùng để hoạt hóa khử chất xúc tác Pt/Al₂O₃, và quy trình cụ thể là như sau: khí hỗn hợp chứa hydro và nitơ được sử dụng làm nguyên liệu (với lượng thể tích của hydro bằng 50%) để nạp 1 g chất xúc tác, trong đó vận tốc không gian thể tích là 2000/giờ, áp suất phản ứng khử là 3 MPa, nhiệt độ khử là 400°C, việc lập trình nhiệt độ được sử dụng cho sự tăng nhiệt độ khử, và tốc độ tăng nhiệt độ được kiểm soát ở 2°C/phút. Sau khi khử, glyxerol được chuyển hóa trực tiếp trên thiết bị phản ứng tầng cố định, nồng độ khối lượng của dung dịch nước glyxerol là 50%, nhiệt độ phản ứng là 200°C, áp suất phản ứng là 7 MPa, vận tốc không gian chất khí là 1000/giờ, và vận tốc không gian chất lỏng là 2/giờ.

Ví dụ tham khảo 5

Chất xúc tác được sử dụng là WO_x/Al₂O₃ (2,2≤x≤2,7) chứa W với lượng 10% khối lượng và chất mang Al₂O₃ ở dạng phần còn lại. Chất xúc tác này được điều chế bằng phương pháp tẩm chớm ướt, và các bước điều chế cụ thể là như sau: nạp dung dịch tiền chất (amoni metatungstat) của thành phần có hoạt tính vonfram oxit trên chất mang nhôm oxit bằng phương pháp tẩm chớm ướt, tẩm trong 15 giờ, sấy trong lò ở nhiệt độ 120°C trong 15 giờ và nung trong lò nung ở nhiệt độ 500°C trong 5 giờ để thu được oxit hỗn hợp được đánh dấu là WO₃/Al₂O₃. Thiết bị phản ứng tầng cố định liên tục được dùng để hoạt hóa khử chất xúc tác WO₃/Al₂O₃, và quy trình cụ thể là như sau: khí hỗn hợp chứa hydro và nitơ được sử dụng làm nguyên liệu (với lượng thể tích của hydro bằng 50%) để nạp 1 g chất xúc tác, trong đó vận tốc không gian thể tích là 2000/giờ, áp suất phản ứng khử là 3 MPa, nhiệt độ khử là 400°C, việc lập trình nhiệt độ được sử dụng cho sự tăng nhiệt độ khử, tốc độ tăng nhiệt độ được kiểm soát ở 2°C/phút, và mẫu thử đã khử được đánh dấu là WO_x/Al₂O₃. Sau khi khử, glyxerol được chuyển hóa trực tiếp trên thiết bị phản ứng tầng cố định, nồng độ khối lượng của dung dịch nước glyxerol là 50%, nhiệt độ phản ứng là 200°C, áp suất phản ứng là 7 MPa, vận tốc không gian chất khí là 1000/giờ, và vận tốc không gian chất lỏng là 2/giờ.

Ví dụ tham khảo 6

Chất xúc tác được sử dụng là $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ chứa Ir với lượng 2% khối lượng và chất mang Al_2O_3 ở dạng phần còn lại. Chất xúc tác này được điều chế bằng phương pháp tẩm chớm ướt, và các bước điều chế cụ thể là như sau: nạp dung dịch tiền chất (axit cloiridic) của thành phần có hoạt tính iridi trên Al_2O_3 bằng phương pháp tẩm chớm ướt, tẩm trong 15 giờ, sấy trong lò ở nhiệt độ 120°C trong 15 giờ và nung trong lò nung ở nhiệt độ 500°C trong 5 giờ để thu được chất xúc tác được đánh dấu là $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Thiết bị phản ứng tầng cố định liên tục được dùng để hoạt hóa khử chất xúc tác $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$, và quy trình cụ thể là như sau: khí hỗn hợp chứa hydro và nitơ được sử dụng làm nguyên liệu (với lượng thể tích của hydro bằng 20%) để nạp 1 g chất xúc tác, trong đó vận tốc không gian thể tích là 2000/giờ, áp suất phản ứng khử là 3 MPa, nhiệt độ khử là 300°C , việc lập trình nhiệt độ được sử dụng cho sự tăng nhiệt độ khử, và tốc độ tăng nhiệt độ được kiểm soát ở $5^\circ\text{C}/\text{phút}$. Sau khi khử, glyxerol được chuyển hóa trực tiếp trên thiết bị phản ứng tầng cố định, nồng độ khối lượng của dung dịch nước glyxerol là 50%, nhiệt độ phản ứng là 200°C , áp suất phản ứng là 7 MPa, vận tốc không gian chất khí là 1000/giờ, và vận tốc không gian chất lỏng là 2/giờ.

Ví dụ tham khảo 7

Chất xúc tác được sử dụng là $\text{ReO}_z/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($0,5 \leq z \leq 2,0$) chứa Re với lượng 10% khối lượng và chất mang Al_2O_3 ở dạng phần còn lại. Chất xúc tác này được điều chế bằng phương pháp tẩm chớm ướt liên tục, và các bước điều chế cụ thể là như sau: nạp dung dịch tiền chất (amoni perhenat) của thành phần có hoạt tính rheni oxit trên chất mang nhôm oxit bằng phương pháp tẩm chớm ướt, tẩm trong 15 giờ, sấy trong lò ở nhiệt độ 120°C trong 15 giờ và nung trong lò nung ở nhiệt độ 500°C trong 5 giờ để thu được oxit hỗn hợp được đánh dấu là $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$. Thiết bị phản ứng tầng cố định liên tục được dùng để hoạt hóa khử chất xúc tác $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$, và quy trình cụ thể là như sau: khí hỗn hợp chứa hydro và nitơ được sử dụng làm nguyên liệu (với lượng thể tích của hydro bằng 20%) để nạp 1 g chất xúc tác, trong đó vận tốc không gian thể tích là 2000/giờ, áp suất phản ứng khử là 3 MPa, nhiệt độ khử là 300°C , việc lập trình nhiệt độ được sử dụng cho sự tăng

hiệt độ khử, tốc độ tăng nhiệt độ được kiểm soát ở 5°C/phút, và mẫu thử đã khử được đánh dấu là $\text{ReO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Sau khi khử, glyxerol được chuyển hóa trực tiếp trên thiết bị phản ứng tăng cố định, nồng độ khối lượng của dung dịch nước glyxerol là 50%, nhiệt độ phản ứng là 200°C, áp suất phản ứng là 7 MPa, vận tốc không gian chất khí là 1000/giờ, và vận tốc không gian chất lỏng là 2/giờ.

Ví dụ tham khảo 8

Chất xúc tác được sử dụng là $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ chứa Ru với lượng 2% khối lượng và chất mang Al_2O_3 ở dạng phần còn lại. Chất xúc tác này được điều chế bằng phương pháp tẩm chớm ướt, và các bước điều chế cụ thể là như sau: nạp dung dịch tiền chất (ruteni clorua) của thành phần có hoạt tính iridi trên Al_2O_3 bằng phương pháp tẩm chớm ướt, tẩm trong 15 giờ, sấy trong lò ở nhiệt độ 120°C trong 15 giờ và nung trong lò nung ở nhiệt độ 500°C trong 5 giờ để thu được chất xúc tác được đánh dấu là $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Thiết bị phản ứng tăng cố định liên tục được dùng để hoạt hóa khử chất xúc tác $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$, và quy trình cụ thể là như sau: khí hỗn hợp chứa hydro và nitơ được sử dụng làm nguyên liệu (với lượng thể tích của hydro bằng 20%) để nạp 1 g chất xúc tác, trong đó vận tốc không gian thể tích là 2000/giờ, áp suất phản ứng khử là 1 MPa, nhiệt độ khử là 200°C, việc lập trình nhiệt độ được sử dụng cho sự tăng nhiệt độ khử, và tốc độ tăng nhiệt độ được kiểm soát ở 5°C/phút. Sau khi khử, glyxerol được chuyển hóa trực tiếp trên thiết bị phản ứng tăng cố định, nồng độ khối lượng của dung dịch nước glyxerol là 50%, nhiệt độ phản ứng là 200°C, áp suất phản ứng là 7 MPa, vận tốc không gian chất khí là 1000/giờ, và vận tốc không gian chất lỏng là 2/giờ.

Ví dụ tham khảo 9

Chất xúc tác được sử dụng là $\text{MoO}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($2,0 \leq y \leq 2,5$) chứa Mo với lượng 10% khối lượng và Al_2O_3 chất mang ở dạng phần còn lại. Chất xúc tác này được điều chế bằng phương pháp tẩm chớm ướt liên tục, và các bước điều chế cụ thể là như sau: nạp dung dịch tiền chất (amoni molipdat) của thành phần có hoạt tính rheni oxit trên chất mang nhôm oxit bằng phương pháp tẩm chớm ướt, tẩm trong 15 giờ, sấy trong lò ở nhiệt độ 120°C trong 15 giờ và nung trong lò nung ở nhiệt

độ 500°C trong 5 giờ để thu được oxit hỗn hợp được đánh dấu là $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Thiết bị phản ứng tầng cố định liên tục được dùng để hoạt hóa khử chất xúc tác $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, và quy trình cụ thể là như sau: khí hỗn hợp chứa hydro và nitơ được sử dụng làm nguyên liệu (với lượng thể tích của hydro bằng 20%) để nạp 1 g chất xúc tác, trong đó vận tốc không gian thể tích là 2000/giờ, áp suất phản ứng khử là 1 MPa, nhiệt độ khử là 200°C, việc lập trình nhiệt độ được sử dụng cho sự tăng nhiệt độ khử, tốc độ tăng nhiệt độ được kiểm soát ở 5°C/phút, và mẫu thử đã khử được đánh dấu là $\text{MoO}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$. Sau khi khử, glyxerol được chuyển hóa trực tiếp trên thiết bị phản ứng tầng cố định, nồng độ khối lượng của dung dịch nước glyxerol là 50%, nhiệt độ phản ứng là 200°C, áp suất phản ứng là 7 MPa, vận tốc không gian chất khí là 1000/giờ, và vận tốc không gian chất lỏng là 2/giờ.

Có thể được thấy từ các ví dụ tham khảo 1, 2 và 3 rằng sự xử lý hoạt hóa khử đóng vai trò quan trọng trên đặc tính xúc tác của chất xúc tác, và chất xúc tác mà không được hoạt hóa khử gần như không có hoạt tính.

Có thể được thấy từ phương án 1 và các ví dụ tham khảo 4 và 5 rằng nhôm oxit có hoạt tính rất thấp đối với việc xúc tác hydro phân của glyxerol để tạo ra 1,3-propandiol sau khi được nạp riêng biệt với thành phần có hoạt tính Pt hoặc vonfram oxit, và có độ phản ứng cao hơn chỉ khi được nạp đồng thời với Pt và vonfram oxit.

Có thể được thấy từ phương án 17 và các ví dụ tham khảo 6 và 7 rằng nhôm oxit có hoạt tính rất thấp đối với việc xúc tác hydro phân glyxerol để tạo ra 1,3-propandiol sau khi được nạp riêng biệt với thành phần có hoạt tính Ir hoặc rheni oxit, và có độ phản ứng cao hơn chỉ khi được nạp đồng thời với Ir và rheni oxit.

Có thể được thấy từ phương án 33 và các ví dụ tham khảo 8 và 9 rằng nhôm oxit có hoạt tính rất thấp đối với việc xúc tác hydro phân glyxerol để tạo ra 1,3-propandiol sau khi được nạp riêng biệt với thành phần có hoạt tính Ru hoặc molipden oxit, và có độ phản ứng cao hơn chỉ khi được nạp đồng thời với Ru và molipden oxit.

Các phương án 1-3 nghiên cứu tác động của lượng hydro trong khí khử lên hoạt tính của chất xúc tác $\text{Pt}/\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, và có thể được thấy từ kết quả này rằng khi lượng hydro trong khí khử là 50%, hoạt tính xúc tác là tối ưu: tỷ lệ chuyển hóa của glyxerol và hiệu suất của 1,3-propandiol đều cao nhất.

Các phương án 1, 4 và 5 nghiên cứu tác động của vận tốc không gian thể tích của khí khử lên hoạt tính của chất xúc tác $\text{Pt}/\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, và có thể được thấy từ kết quả này rằng khi vận tốc không gian thể tích của khí khử là 2000/giờ, hoạt tính xúc tác là tối ưu.

Các phương án 1, 6, 7 và 8 nghiên cứu tác động của áp suất khử lên hoạt tính của chất xúc tác $\text{Pt}/\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, và có thể được thấy từ kết quả này rằng khi áp suất khử được tăng từ 0,1 MPa đến 3 MPa, tỷ lệ chuyển hóa của glyxerol và hiệu suất của 1,3-propandiol tăng liên tục, và khi áp suất khử được tăng đến 5 MPa, khi đó tỷ lệ chuyển hóa của glyxerol và hiệu suất của 1,3-propandiol giảm. Có thể kết luận rằng khi áp suất khử là 3 MPa, hoạt tính xúc tác là tối ưu.

Các phương án 1, 9, 10, 11, 12 và 13 nghiên cứu tác động của nhiệt độ khử lên hoạt tính của chất xúc tác $\text{Pt}/\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, và có thể được thấy từ kết quả này rằng khi nhiệt độ khử được tăng từ 100°C đến 400°C, tỷ lệ chuyển hóa của glyxerol và hiệu suất của 1,3-propandiol tăng liên tục, và khi nhiệt độ khử được tăng đến 500°C và 600°C, khi đó tỷ lệ chuyển hóa của glyxerol và hiệu suất của 1,3-propandiol thể hiện xu hướng giảm. Có thể kết luận rằng nhiệt độ khử tối ưu là 400°C.

Các phương án 1, 14, 15 và 16 nghiên cứu tác động của tốc độ tăng nhiệt độ trong quá trình khử lên hoạt tính của chất xúc tác $\text{Pt}/\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, và có thể được thấy từ kết quả này rằng khi tốc độ tăng nhiệt độ trong quá trình khử là 2°C/phút, hoạt tính xúc tác là tối ưu, và tại thời điểm này, tỷ lệ chuyển hóa của glyxerol và hiệu suất của 1,3-propandiol đều là cao nhất.

Bảng 1 So sánh đặc tính của 1,3-Propanđiol được tạo ra bằng cách chuyển hóa glyxerol dưới các điều kiện khử khác

Phương án Ví dụ tham khảo	Chất xúc tác	Nồng độ hydro (%)	Vận tốc không gian thể tích (h^{-1})	Áp suất khử (MPa)	Nhiệt độ khử ($^{\circ}\text{C}$)	Tốc độ tăng nhiệt độ ($^{\circ}\text{C}/\text{phút}$)	Tốc độ chuyển hóa (%)	Hiệu suất của 1,3-Propanđiol (%)
Phương án 1	$2\text{Pt}/10\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	50	2000	3	400	2	81	41,6
Phương án 2		20	2000	3	400	2	58	23,2
Phương án 3		80	2000	3	400	2	65	28,5
Phương án 4		50	500	3	400	2	70	35,2
Phương án 5		50	4000	3	400	2	61	29,6
Phương án 6		50	2000	0,1	400	2	30	10,5
Phương án 7		50	2000	1	400	2	63	35,2
Phương án 8		50	2000	5	400	2	55	30,2
Phương án 9		50	2000	3	100	2	15	4,5
Phương án 10		50	2000	3	200	2	37	15,2
Phương án 11		50	2000	3	300	2	56	26,3
Phương án 12		50	2000	3	500	2	68	32,9
Phương án 13		50	2000	3	600	2	42	25,1
Phương án 14		50	2000	3	400	0,5	80	40,1
Phương án 15		50	2000	3	400	5	72	31,2
Phương án 16		50	2000	3	400	10	52	21,1
Phương án 17	$2\text{Ir}/10\text{ReO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$	20	2000	3	300	5	81	42,2
Phương án 18		50	2000	3	300	5	75	26,2
Phương án 19		80	2000	3	300	5	52	20,5
Phương án 20		20	500	3	300	5	73	30,2
Phương án 21		20	4000	3	300	5	68	26,1
Phương án 22		20	2000	0,1	300	5	42	19,2
Phương án 23		20	2000	1	300	5	73	34,7
Phương án 24		20	2000	5	300	5	65	26,9
Phương án 25		20	2000	3	100	5	19	5,8
Phương án 26		20	2000	3	200	5	48	19,4
Phương án 27		20	2000	3	400	5	72	36,2
Phương án 28		20	2000	3	500	5	58	30,7
Phương án 29		20	2000	3	600	5	29	12,8
Phương án 30		20	2000	3	300	0,5	77	38,3
Phương án 31		20	2000	3	300	2	74	36,9
Phương án 32		20	2000	3	300	10	41	19,5
Phương án 33	$2\text{Ru}/10\text{MoO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$	20	2000	1	200	5	62	33,7

Phương án 34	50	2000	1	200	5	55	26,2
Phương án 35	80	2000	1	200	5	41	20,9
Phương án 36	20	500	1	200	5	49	21,7
Phương án 37	20	4000	1	200	5	51	22,9
Phương án 38	20	2000	0,1	200	5	48	16,9
Phương án 39	20	2000	3	200	5	53	17,7
Phương án 40	20	2000	5	200	5	35	18,3
Phương án 41	20	2000	1	100	5	29	16,1
Phương án 42	20	2000	1	300	5	54	25,9
Phương án 43	20	2000	1	400	5	49	19,8
Phương án 44	20	2000	1	500	5	46	15,2
Phương án 45	20	2000	1	600	5	21	5,5
Phương án 46	20	2000	1	200	0,5	57	29,6
Phương án 47	20	2000	1	200	2	54	31,5
Phương án 48	20	2000	1	200	10	44	25,9
Ví dụ tham khảo 1	-	-	-	-	-	3,2	0,6
Ví dụ tham khảo 2	-	-	-	-	-	2,0	0,4
Ví dụ tham khảo 3	-	-	-	-	-	3,7	0,2
Ví dụ tham khảo 4	50	2000	3	400	2	10	0,2
Ví dụ tham khảo 5	50	2000	3	400	2	0,9	0
Ví dụ tham khảo 6	20	2000	3	300	5	8	0,1
Ví dụ tham khảo 7	20	2000	3	300	5	1,3	0
Ví dụ tham khảo 8	20	2000	1	200	5	12	0,3
Ví dụ tham khảo 9	20	2000	1	200	5	1,5	0

Các phương án 17-19 nghiên cứu tác động của lượng hydro trong khí khử lên hoạt tính của chất xúc tác Ir/ReO₃/Al₂O₃, và có thể được thấy từ kết quả này rằng khi lượng hydro trong khí khử được tăng: tỷ lệ chuyển hóa của glyxerol và hiệu suất của 1,3-propandiol giảm liên tục, và lượng tối ưu của hydro là 20%.

Các phương án 17, 20 và 21 nghiên cứu tác động của vận tốc không gian thể tích của khí khử lên hoạt tính của chất xúc tác Ir/ReO₃/Al₂O₃, và có thể được thấy từ kết quả này rằng khi vận tốc không gian thể tích của khí khử là 2000/giờ, hoạt tính xúc tác là tối ưu, và tại thời điểm này, tỷ lệ chuyển hóa của glyxerol và hiệu suất của 1,3-propandiol đều là cao nhất.

Các phương án 17, 22, 23 và 24 nghiên cứu tác động của áp suất khử lên hoạt tính của chất xúc tác Ir/ReO₃/Al₂O₃, và có thể được thấy từ kết quả này rằng khi áp suất khử được tăng từ 0,1 MPa đến 3 MPa, tỷ lệ chuyển hóa của glyxerol và hiệu suất của 1,3-propandiol tăng liên tục, và khi áp suất khử được tăng đến 5 MPa, khi đó tỷ lệ chuyển hóa của glyxerol và hiệu suất của 1,3-propandiol giảm. Có thể kết luận rằng khi áp suất khử là 3 MPa, hoạt tính xúc tác là tối ưu.

Các phương án 17, 25, 26, 27, 28 và 29 nghiên cứu tác động của nhiệt độ khử lên hoạt tính của chất xúc tác Ir/ReO₃/Al₂O₃, và có thể được thấy từ kết quả này rằng khi nhiệt độ khử được tăng từ 100°C đến 300°C, tỷ lệ chuyển hóa của glyxerol và hiệu suất của 1,3-propandiol tăng liên tục, và khi nhiệt độ khử được tăng đến 400°C, 500°C và 600°C, tỷ lệ chuyển hóa của glyxerol và hiệu suất của 1,3-propandiol thể hiện xu hướng giảm instead. Có thể kết luận rằng nhiệt độ khử tối ưu là 300°C.

Các phương án 17, 30, 31 và 32 nghiên cứu tác động của tốc độ tăng nhiệt độ trong quá trình khử lên hoạt tính của chất xúc tác Ir/ReO₃/Al₂O₃, và có thể được thấy từ kết quả này rằng tốc độ tăng nhiệt độ tốt hơn là 5°C/phút, và tại thời điểm này, tỷ lệ chuyển hóa của glyxerol và hiệu suất của 1,3-propandiol đều là cao nhất.

Các phương án 33 đến 35 nghiên cứu tác động của lượng hydro trong khí khử lên hoạt tính của chất xúc tác Ru/MoO₃/Al₂O₃, và có thể được thấy từ kết quả này rằng khi lượng hydro trong khí khử được tăng: tỷ lệ chuyển hóa của glyxerol

và hiệu suất của 1,3-propandiol giảm liên tục, và lượng tối ưu của hydro là 20%.

Các phương án 33, 36 và 37 nghiên cứu tác động của vận tốc không gian thể tích của khí khử lên hoạt tính của chất xúc tác $\text{Ru}/\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, và có thể được thấy từ kết quả này rằng khi vận tốc không gian thể tích của khí khử là 2000/giờ, hoạt tính xúc tác là tối ưu, và tại thời điểm này, tỷ lệ chuyển hóa của glyxerol và hiệu suất của 1,3-propandiol đều là cao nhất.

Các phương án 33, 38, 39 và 40 nghiên cứu tác động của áp suất khử lên hoạt tính của chất xúc tác $\text{Ru}/\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, và có thể được thấy từ kết quả này rằng khi áp suất khử được tăng từ 0,1 MPa đến 1 MPa, tỷ lệ chuyển hóa của glyxerol và hiệu suất của 1,3-propandiol tăng liên tục, và khi áp suất khử được tăng đến 3 MPa hoặc 5 MPa, khi đó tỷ lệ chuyển hóa của glyxerol và hiệu suất của 1,3-propandiol giảm. Có thể kết luận rằng khi áp suất khử là 1 MPa, hoạt tính xúc tác là tối ưu.

Các phương án 33, 41, 42, 43, 44 và 45 nghiên cứu tác động của nhiệt độ khử lên hoạt tính của chất xúc tác $\text{Ru}/\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, và có thể được thấy từ kết quả này rằng khi nhiệt độ khử được tăng từ 100°C đến 200°C, tỷ lệ chuyển hóa của glyxerol và hiệu suất của 1,3-propandiol tăng liên tục, và khi nhiệt độ khử được tăng đến 300°C, 400°C, 500°C và 600°C, khi đó tỷ lệ chuyển hóa của glyxerol và hiệu suất của 1,3-propandiol thể hiện xu hướng giảm. Có thể kết luận rằng nhiệt độ khử tối ưu là 200°C.

Các phương án 33, 46, 47 và 48 nghiên cứu tác động của tốc độ tăng nhiệt độ trong quá trình khử lên hoạt tính của chất xúc tác $\text{Ru}/\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, và có thể được thấy từ kết quả này rằng tốc độ tăng nhiệt độ tốt hơn là 5°C/phút, và tại thời điểm này, tỷ lệ chuyển hóa của glyxerol và hiệu suất của 1,3-propandiol đều là cao nhất.

Có thể được thấy từ các kết quả nêu trên rằng sau khi phương pháp khử đối với các chất xúc tác theo sáng chế được sử dụng cho việc hoạt hóa khử chất xúc tác sử dụng trong sáng chế, tỷ lệ chuyển hóa của glyxerol và hiệu suất của sản phẩm đích 1,3-propandiol có thể được cải thiện đáng kể, cho thấy rằng phương pháp theo sáng chế có tác động đáng kể lên phản ứng điều chế 1,3-propandiol bằng cách

hydro phân glyxerol.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp hoạt hóa tối ưu hóa dùng cho chất xúc tác hydro phân polyol, khác biệt ở chỗ, khí hỗn hợp chứa hydro và nitơ được sử dụng làm nguyên liệu; và trong các điều kiện gồm vận tốc không gian thể tích nằm trong khoảng từ 100 đến 10000/giờ, áp suất phản ứng khử là 3 MPa, nhiệt độ khử nằm trong khoảng từ 400 đến 600°C, việc lập trình nhiệt độ được sử dụng cho sự tăng nhiệt độ khử, và tốc độ tăng nhiệt độ được kiểm soát để nằm trong khoảng từ 0,5 đến 2°C/phút, nguyên liệu được tiếp xúc với chất xúc tác, chất xúc tác được sử dụng là Pt/WO₃/Al₂O₃, và thành phần của nó là % Pt bằng 2% khối lượng, % W bằng 10% khối lượng và phần còn lại là chất mang Al₂O₃.

2. Phương pháp hoạt hóa tối ưu hóa dùng cho chất xúc tác hydro phân polyol, khác biệt ở chỗ, khí hỗn hợp chứa hydro và nitơ được sử dụng làm nguyên liệu; và trong các điều kiện gồm vận tốc không gian thể tích nằm trong khoảng từ 100 đến 10000/giờ, áp suất phản ứng khử là 3 MPa, nhiệt độ khử là 300°C, việc lập trình nhiệt độ được sử dụng cho sự tăng nhiệt độ khử, và tốc độ tăng nhiệt độ được kiểm soát để là 5°C/phút, nguyên liệu được tiếp xúc với chất xúc tác, chất xúc tác được sử dụng là Ir/ReOx/Al₂O₃, và thành phần của nó là % Ir bằng 2% khối lượng, % Re bằng 10% khối lượng và phần còn lại là chất mang Al₂O₃.

3. Phương pháp hoạt hóa theo điểm 1 hoặc 2, khác biệt ở chỗ, chất xúc tác được sử dụng trong phản ứng điều chế 1,3-propandiol bằng cách hydro phân glyxerol, và nguyên liệu phản ứng là dung dịch nước glyxerol, trong đó nồng độ khối lượng của glyxerol nằm trong khoảng từ 1 đến 100%, áp suất hydro nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10 MPa, nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 80 đến 300°C, thời gian phản ứng nằm trong khoảng từ 0,2 đến 80 giờ, và lượng chất xúc tác sử dụng nằm trong khoảng từ 0,01 đến 5 g.

4. Phương pháp theo điểm 3, khác biệt ở chỗ, chất xúc tác cũng thích hợp cho phản ứng điều chế n-propanol từ 1,2-propandiol.