



(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)



1-0040694

(51)^{2020.01} C07C 69/82; C07C 401/00; C07D
307/68; C07D 201/00; C07C 27/00;
C07C 67/347

(13) B

(21) 1-2020-05933

(22) 28/03/2019

(86) PCT/EP2019/057916 28/03/2019

(87) WO2019/201569 A1 24/10/2019

(30) 18168062.0 18/04/2018 EP

(45) 26/08/2024 437

(43) 25/12/2020 393

(73) UNILEVER GLOBAL IP LIMITED (GB)

Port Sunlight, Wirral, Merseyside, CH62 4ZD, United Kingdom

(72) BREEDEN Simon William (GB); CLARK James Hanley (GB); FARMER Thomas James (GB); MACQUARRIE Duncan James (GB); MCELROY Con Robert (GB); OGUNJOBI Joseph Kolawole (NG); THORNTHWAITE David William (GB).

(74) Công ty TNHH Trần Hữu Nam và Đồng sự (TRAN H.N & ASS.)

(54) QUY TRÌNH SẢN XUẤT DIALKYL TEREPHTALAT

(57) Quy trình điều chế dialkyl terephthalat bao gồm các bước sau: -

i) cung cấp furan-2,5-dicacboxylat;

ii) este hóa furan-2,5-dicacboxylat với rượu để tạo thành este dialkyl axit furan-2,5-cacboxylic;

iii) cho este dialkyl axit furan-2,5-cacboxylic phản ứng với etylen trong điều kiện phản ứng Diels Alder, nhiệt độ và áp suất tăng và với sự có mặt của chất xúc tác sao cho dialkyl terephthalat được tạo thành;

trong đó phản ứng Diels-Alder không có dung môi;

trong đó chất xúc tác bao gồm đất sét chứa các ion kim loại và có tính axit Lewis.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình điều chế axit terephthalic gốc sinh học, đặc biệt từ furan-2,5-dicacboxylat sử dụng chất xúc tác mới. Axit terephthalic có ứng dụng chính trong sản xuất nguyên liệu như polyetylen terephthalat (PET), là thành phần chính của rất nhiều đồ chứa đựng bằng nhựa.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Axit terephthalic (TA) và các axit cacboxylic thơm khác được sử dụng rộng rãi trong sản xuất polyeste, thông thường qua phản ứng với etylen glycol, alkylen glycol bậc cao hoặc các kết hợp của chúng, để chuyển đổi thành chất liệu dạng sợi, màng phim, đồ chứa đựng, chai lọ, vật liệu đóng gói và các sản phẩm đúc. Polyeste quan trọng thuộc loại này là polyetylen terephthalat (PET), dẫn xuất của quy trình este hóa axit terephthalic, hoặc phản ứng chuyển hóa của dialkyl terephthalat, với etylen glycol. PET là chất lý tưởng để sử dụng trong các ứng dụng làm bao bì đóng gói do độ bền của nó, khả năng kháng oxy và chịu nước cao, trọng lượng làm đầy thể tích thấp, độ thấm khí thấp và không độc hại đối với con người. Sản lượng PET toàn cầu hiện tại vượt quá 50 triệu tấn mỗi năm.

Một lợi ích đặc biệt thuận lợi trong việc sử dụng PET là khả năng tái chế dễ dàng, điển hình là thông qua việc nung chảy và định dạng lại hoặc thông qua khử polyme (thủy phân, rượu phân hoặc đường phân) để cải thiện các đơn vị monome cấu thành. Việc tái chế PET không làm mất quá nhiều đặc tính cơ học nên có thể tái sử dụng nhiều lần, do đó làm giảm phát thải khí và tiết kiệm năng lượng.

Theo đó, một quy trình bền vững để sản xuất PET từ sinh khối cũng được mong muốn. Chi phí xăng dầu biến động và việc giảm lượng dự trữ dầu thô toàn cầu tác động đến các quy trình sản xuất PET hiện nay, khiến chúng ngày càng đắt đỏ hơn và không bền vững. Cũng có mong muốn là các quy trình cải tiến mới để sản xuất các monome cấu thành sử dụng trong sản xuất PET. Một ví dụ thành

công là sản xuất etylen glycol (EG), trước đây chỉ được tổng hợp từ nguồn gốc dầu mỏ, chiếm đến 30% trọng lượng PET. Hiện EG có thể thu được từ etylen có nguồn gốc sinh học hoặc từ các phân tử nền tảng như sorbitol và xylitol. Tuy nhiên, việc sản xuất TA bằng cách oxy hóa p-xylen tương ứng với việc tiêu thụ axit axetic lớn thứ hai trên toàn cầu; một quy trình rất tổn hại môi trường. Bản thân P-xylen là một hóa chất có nguồn gốc từ hóa thạch và chiếm 70% trọng lượng còn lại của PET, nhưng không có sự thay thế sinh học đơn giản nào cho phân tử này.

Một số cách đã được khám phá trong nỗ lực thu được axit terephthalic có nguồn gốc sinh học.

Cách thứ nhất là qua 5-hydroxymethyl furfural (HMF) có nguồn gốc từ glucoza hoặc xenluloza. Ví dụ, US-A-2010331568 mô tả một quy trình xúc tác để chuyển đổi DMF thành para-xylen, trong đó nguyên liệu ban đầu của DMF có thể được tổng hợp từ cacbohydrat (ví dụ: glucoza hoặc fructoza).

Một cách khác, được bộc lộ trong US-A-2011087000 sử dụng quá trình lên men đường thành isobutanol, tiếp theo là khử nước thành isobuten, khi quá trình dime hóa, dehydro vòng hóa và oxy hóa sản phẩm tạo ra TA có nguồn gốc sinh học.

Cách thứ ba chuyển củ cải đường thành một hỗn hợp các chất trung gian được xử lý tiếp để tạo ra para-xylen như một trong những sản phẩm; tham chiếu, ví dụ, Sheldon, R. A. Green and Sustainable Manufacture of Chemicals from Biomass: State of the Art; Green Chemistry 16, 950-963 (2014). Phương cách này cũng là cơ sở để sản xuất PET gốc sinh học, được mô tả trong WO-A-2009/120457.

Một cách khác nữa là “phương cách etan thuần túy” sử dụng etilen làm nguyên liệu ban đầu duy nhất để thu được para-xylen (Phương cách D); Lyons, T. W., Guironnet, D., Findlater, M. & Brookhart, M.; Tổng hợp p-Xylen từ Etylen. Journal of the American Chemical Society 134, 15708-15711 (2012). Quá trình tổng hợp tiến hành thông qua phản ứng trime hóa etilen thành hexen, chuyển đổi

thành hexadien trên chất xúc tác phức iridi, phản ứng Diels-Alder bổ sung etilen vào hexdien và sau đó dehydro hóa xúc tác sản phẩm 3,6-dimetyl cyclohexen.

Cuối cùng, “cách furfural thuần túy” tiến hành thông qua quá trình oxy hóa furfural thành axit fumaric và axit maleic, sau đó được khử nước thành anhydrit maleic. Việc phản ứng diels-Alder bổ sung furan (có được từ quá trình khử cacbonyl hóa của furfural) (được bộc lộ trong US4780552) vào anhydrit maleic tạo ra sản phẩm cộng exo-DA mà sau đó được chuyển thành anhydrit và muối phtalat và cuối cùng là thành TA. Phân tích TA thu được bằng máy quang phổ khối gia tốc cho thấy nó có hàm lượng cacbon 100% gốc sinh học (Tachibana, Y., Kimura, S. & Kasuya, K.-i. Synthesis and Verification of Biobased Terephthalic Acid from Furfural. Scientific Reports 5, 8249, doi: 10,1038/srep08249; 2015).

WO-A-2010/099201 (Gevo Inc) bộc lộ các phương pháp sản xuất isobuten, isopren và butadien từ hỗn hợp C4 và/hoặc C5 olefin bằng cách dehydro hóa. Các olefin C4 và/hoặc C5 có thể thu được bằng phản ứng khử nước của rượu C4 và C5, ví dụ, rượu C4 và C5 tái tạo được điều chế từ sinh khối bằng quá trình nhiệt hóa hoặc lên men. Isopren hoặc butadien sau đó được trùng hợp để tạo thành các polyme như polyisopren, polybutadien, cao su tổng hợp như cao su butyl, v.v. Ngoài ra, butadien có thể được chuyển đổi thành các monome như metyl metacrylat, axit adipic, adiponitrile, 1,4-butadien, v.v. sau đó có thể được polyme hóa để tạo thành nylon, polyeste, polymethylmetacrylat, v.v.

WO-A-2009/120457 (Công ty Coca-Cola) bộc lộ một polyme polyetylen terephthalat gốc sinh học chứa terephthalat chiếm từ 25 đến 75% trọng lượng, được chọn từ axit terephthalic, dimetyl terephthalat, axit isophthalic, và sự kết hợp của chúng; và diol chiếm từ 20 đến 50% trọng lượng được chọn từ etylen glycol, xyclohexan dimetanol, và hỗn hợp của chúng; trong đó ít nhất 1% trọng lượng terephthalat và/hoặc diol có nguồn gốc từ nguyên liệu sinh học. Cũng theo sáng chế, phương pháp sản xuất polyme polyetylen terephthalat gốc sinh học bao gồm a) thu được diol bao gồm etylen glycol; b) thu được terephthalat bao gồm axit terephthalic, trong đó diol và/hoặc terephthalat có nguồn gốc từ nguyên liệu sinh học; và c) cho diol phản ứng với terephthalat để tạo thành polyme polyetylen

terephthalat gốc sinh học, chứa terephthalat chiếm từ 25 đến 75% trọng lượng và diol chiếm từ 20 đến 50% trọng lượng.

WO-A-2009/064515 (BP Corporation N. Am. Inc) bộc lộ quy trình sản xuất axit terephthalic bao gồm a) cho 2,5-furandiacboxylat phản ứng với etylen trong sự có mặt của dung môi để tạo ra một ete hai vòng; và b) khử nước ete hai vòng. Cũng theo sáng chế, chế phẩm axit terephthalic có độ tinh khiết đủ để chuyển hóa trực tiếp bằng phản ứng với ít nhất một glycol thành polyeste, thích hợp để sản xuất sợi và màng mà không cần tinh chế bổ sung chứa axit 2,5-furan-diacboxylic như một tạp chất thấp hơn khoảng 25 ppm.

US-A-9321714 (UOP LLC) bộc lộ quy trình sản xuất axit terephthalic hoặc dẫn xuất của axit terephthalic bao gồm: cho dẫn xuất dieste của 2,5-dimethylfuran phản ứng với dienophile chứa một đơn vị cacbon 2 không bão hòa, cùng với chất xúc tác để tạo dẫn xuất para-xylen và theo tùy chọn phản ứng dẫn xuất para-xylen với axit terephthalic. Chất xúc tác bao gồm một oxit kim loại có tính axit Bronsted và còn bao gồm cả chất xúc tiến kim loại giàu điện tử. Các chất xúc tác thích hợp bao gồm chất xúc tác axit rắn, oxit kim loại, chất lỏng ion và zeolit. Một chất xúc tác được ưu tiên là zirconia vonfram.

Tuy vậy, vấn đề của tình trạng kỹ thuật vẫn là sinh khối ban đầu trước tiên phải được khử một phần hoặc hoàn toàn các nguyên tử oxy, và tiếp sau đó bị oxy hóa để tạo thành TA. Điều này có tác động đáng kể đến kinh tế nguyên tử của các quy trình. Ngoài ra, bước oxy hóa sử dụng các điều kiện phản ứng khắc nghiệt và phá hủy tương tự hiện đang được áp dụng trong tổng hợp TA điển hình. Kinh tế nguyên tử là phép đo xem có bao nhiêu nguyên tử của các chất phản ứng còn lại trong sản phẩm cuối cùng và bao nhiêu nguyên tử tạo sản phẩm phụ hoặc chất thải và là một chỉ số hữu ích về tác động môi trường của một phản ứng nhất định.

Các tác giả sáng chế nhận thấy rằng cách gồm có việc tổng hợp dialkyl terephthalat (tốt hơn là diethyl terephthalat (DET) như một tiền chất tiềm năng cho PET dựa trên sinh học) thông qua việc phản ứng Diels-Alder bổ sung axit 2,5-furandiacboxylic vào etilen bằng cách sử dụng đất sét- không đồng nhất dựa trên chất xúc tác dẫn đến năng suất và độ chọn lọc cao hơn bất kỳ cách được báo cáo

nào khác. Cách này không dùng dung môi và bao gồm ít bước hơn so với tình trạng kỹ thuật.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Theo khía cạnh thứ nhất, mục đích của sáng chế là đề xuất quy trình điều chế dialkylterephthalat bao gồm các bước sau: -

- i) cung cấp furan-2,5-dicacboxylat;
- ii) este hóa với rượu để tạo thành este dialkyl axit furan-2,5-cacboxylic;
- iii) cho este dialkyl axit furan-2,5-cacboxylic phản ứng với etylen trong các điều kiện phản ứng Diels Alder, tăng cao nhiệt độ và áp suất và cùng với có chất xúc tác sao cho dialkyl terephthalat được tạo thành;

trong đó phản ứng Diels-Alder không có dung môi;

trong đó chất xúc tác bao gồm đất sét chứa các ion kim loại và có tính axit Lewis.

Tốt hơn là, quy trình này còn bao gồm bước chuyển hóa dialkyl terephthalat thành một sản phẩm khác, tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm polyeste terephthalat (tốt hơn là polyetylen terephthalat), poly(butylene terephthalat-co-butylene adipat (PBAT), và chất làm dẻo terephthalat (là các dieste terephthalat trong đó các nhóm alkyl là chuỗi cacbon dài hơn được chọn từ mạch thẳng và mạch nhánh). Tốt hơn là diethyl terephthalat được chuyển thành polyetylen terephthalat.

Tốt hơn là quy trình này là một quy trình hàng loạt. Sự thăng hoa là một vấn đề cụ thể trong quy trình hàng loạt này chứ không phải trong hệ thống dòng chảy.

Mô tả chi tiết sáng chế

Thuật ngữ "gốc sinh học", như được sử dụng trong ngữ cảnh của sáng chế, tốt hơn là chỉ ra việc bao gồm một số thành phần có nguồn gốc từ ít nhất một chất liệu gốc sinh học. Ví dụ: "polyme PET gốc sinh học" sẽ là polyme PET bao gồm ít nhất một thành phần có nguồn gốc một phần hoặc toàn bộ từ ít nhất một chất liệu gốc sinh học.

Furan-2,5-dicacboxylat

Furan-2,5-dicacboxylat được sử dụng trong quy trình theo sáng chế tốt hơn là chất thải có nguồn gốc, ví dụ, từ chất thải cacbohydrat, xenluloza hoặc lignoxenluloza.

Rượu và phản ứng este hóa

Furan-2,5-dicacboxylat được este hóa bằng cách sử dụng rượu, tốt hơn là rượu sinh học để tạo thành este alkyl axit furan-2,5-cacboxylic.

Tốt hơn là este dialkyl axit furan-2,5-cacboxylic là este diethyl axit furan-2,5-cacboxylic.

Rượu sinh học là một loại rượu được sản xuất thông qua các quá trình sinh học hiện đại, chẳng hạn như nông nghiệp và phân hủy kỵ khí, chứ không phải từ nhiên liệu hóa thạch, chẳng hạn như than đá và dầu mỏ. Ví dụ, cồn sinh học được tạo ra bằng cách lên men, hầu hết từ cacbohydrat được sản xuất từ đường hoặc cây trồng tinh bột như ngô, mía hoặc lúa miến ngọt. Sinh khối xenlulo, có nguồn gốc phi thực phẩm, chẳng hạn như cây và cỏ, cũng đang được phát triển làm nguyên liệu cho sản xuất rượu sinh học.

Tốt hơn là rượu có từ 1 đến 9 nguyên tử cacbon, tốt hơn nữa là từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon, tốt nhất là từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon.

Rượu có thể có tính chất béo, benzyl hoặc phenol, tốt hơn là chất béo.

Rượu có thể là mạch thẳng hoặc mạch nhánh, tốt hơn là mạch thẳng.

Tốt hơn nữa là rượu là chất béo mạch thẳng có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon, tốt hơn là từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon.

Tốt hơn là rượu có nhiệt độ sôi lên đến 200°C, tốt hơn nữa là nhỏ hơn 120°C, tốt nhất là đến 100°C.

Tốt hơn là rượu được chọn từ nhóm bao gồm metanol sinh học, etanol sinh học, propanol sinh học và hỗn hợp của chúng. Loại rượu ưu tiên nhất là etanol sinh học.

Tốt hơn nên thực hiện phản ứng este hóa khi có chất xúc tác axit và rượu dư. Chất xúc tác axit được ưu tiên chọn từ axit sunfuric, axit toluen sulphonc và

polyme nhựa axit sulphonic, tốt hơn là axit sunfuric. Polyme nhựa axit sulphonic có lợi cho môi trường vì nó rắn, có thể thu hồi và tái sử dụng.

Diels-Alder bổ sung este dialkyl furan-2,5-cacboxylic vào etylen

Sản phẩm của bước ii) (este dialkyl axit furan-2,5-cacboxylic) được phản ứng với etylen để tạo thành dialkyl terephthalat trong điều kiện Diels Alder, với sự có mặt của chất xúc tác để tạo ra dialkyl terephthalat.

Trong đó sản phẩm của bước ii) là este detyl axit furan-2,5-cacboxylic, nó được phản ứng với etylen để tạo thành diethylalkyl terephthalat trong điều kiện Diels Alder, với sự có mặt của chất xúc tác để tạo ra diethyl terephthalat.

Phản ứng được điều áp, ví dụ sử dụng lò phản ứng áp suất cao. Áp suất chiết rót tốt hơn là từ 20 đến 300 bar, tốt hơn nữa là từ 30 đến 250 bar, thậm chí tốt hơn nữa là từ 30 đến 200 bar, tốt nhất là từ 40 đến 100 bar.

Ngoài ra, nhiệt độ từ 50 đến 400°C, tốt hơn nữa là từ 100 đến 300°C, tốt nhất là từ 120 đến 280°C được sử dụng. Cả nhiệt độ và áp suất phải được chọn theo bản chất chính xác của chất xúc tác, vì các chất xúc tác khác nhau hoạt động ở nhiệt độ và áp suất khác nhau.

Chất trung gian được hình thành trong phản ứng Diels-Alder. Bước thứ nhất của phản ứng Diels-Alder tạo thành sản phẩm oxo-adduct hai vòng, tự động tạo mùi thơm thông qua quá trình khử nước trong điều kiện axit ở nhiệt độ cao của phản ứng, do đó tạo thành dialkyl terephthalat mong muốn, tốt hơn là diethyl terephthalat.

Phản ứng Diels-Alder có thể được thực hiện một cách thích hợp dưới điểm tới hạn của etilen, ví dụ, ở áp suất từ 20 bar đến 40 bar. Nếu cần, có thể cần hòa tan este dialkyl axit furan-2,5-cacboxylic để ngăn cản sự thăng hoa.

Phản ứng Diels-Alder của quy trình theo sáng chế được thực hiện trong môi trường không có dung môi. Việc sử dụng phản ứng không có dung môi dẫn đến sản lượng diethyl terephthalat cao.

Các nỗ lực sử dụng dung môi, ví dụ như etanol và nước, được phát hiện là không thành công mà không quan sát thấy sự hình thành terephthalat hoặc oxo-adduct.

Etylen

Quy trình của sáng chế sử dụng etylen. Tốt hơn là etylen được phân hủy sinh học từ nguyên liệu sinh khối. Bioetylen được sản xuất từ rượu sinh học.

Chất xúc tác

Quy trình của sáng chế sử dụng chất xúc tác không đồng nhất bao gồm đất sét. Chất xúc tác dị thể có lợi vì chúng có thể thu hồi và tái sử dụng.

Đất sét có thể là đất sét tự nhiên, tổng hợp hoặc biến đổi hóa học. Tốt hơn là đất sét bôi trơn. Thuật ngữ đất sét smectite như được sử dụng ở đây bao gồm đất sét trong đó nhôm oxit có trong mạng silicat cũng như đất sét trong đó magie oxit có trong mạng silicat.

Các ví dụ cụ thể về đất sét smectite thích hợp bao gồm các loại đất sét được chọn từ các lớp montmorillonit, hectorit, volchonskoit, nontronit, saponit, beidelit và sauconit. Tốt hơn là đất sét là montmorillonit.

Đất sét biến đổi hóa học được ưu tiên lựa chọn từ đất sét trao đổi cation và đất sét mài mòn, tốt hơn là đất sét mài mòn. Đất sét trao đổi cation là đất sét trong đó các cation, điển hình là các cation axit Lewis kim loại, đã được đưa vào các không gian giữa các sao của cấu trúc phân lớp của đất sét, thường là bằng trao đổi ion. Đất sét dạng cột được xử lý sao cho các polycation kim loại lớn được đưa vào cấu trúc phân lớp của đất sét, tạo thành cấu trúc xếp, sau khi nung, sẽ ổn định nhiệt. Sigma-Aldrich có một ví dụ thương mại về đất sét nung bằng nhôm.

Chất xúc tác đất sét thể hiện tính axit Lewis vốn có. Các ion kim loại khác có thể được trao đổi vào đất sét để điều chỉnh mức độ axit Lewis xúc tác.

Chất xúc tác được ưu tiên là đất sét nung, tốt hơn là đất sét nung nhôm, đã được xử lý bằng các cation kim loại, ví dụ, với nitrat nhôm.

Các kim loại được ưu tiên sử dụng để trao đổi và làm đường ống được chọn từ nhóm bao gồm nhôm, zirconi, titan và đồng; và tốt nhất là nhôm.

Tốt hơn là, este dialkyl axit furan-2,5-cacboxylic (tốt hơn là este diethyl axit furan-2,5-cacboxylic) trước tiên được tiền hấp thu trên chất xúc tác đất sét. Điều này có lợi vì nó được tìm thấy để giảm thiểu sự thăng hoa của este dialkyl axit furan-2,5-cacboxylic.

Một phương pháp được ưu tiên là tiền hấp thu este dialkyl axit furan-2,5-cacboxylic lên đất sét bao gồm các bước hòa tan este dialkyl axit furan-2,5-cacboxylic trong dung môi (tốt hơn là etanol), thêm chất xúc tác đất sét, sau đó loại bỏ dung môi etanol bằng cách sử dụng chân không và gia nhiệt.

Chuyển đổi sang PET

Tốt hơn là quy trình này bao gồm bước chuyển đổi dialkyl terephthalat thành một sản phẩm khác, tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm các polyeste terephthalat (tốt nhất là polyetylen terephthalat), poly (butylenterphalat-co-butylenadipat (PBAT), và chất làm dẻo terephthalat (là các dieste terephthalat trong đó các nhóm alkyl là chuỗi cacbon dài hơn được chọn từ mạch thẳng và mạch nhánh). Tốt hơn là diethyl terephthalat được chuyển thành polyetylen terephthalat.

Các thành phần khác có thể được thêm vào polyme PET. Những người có kỹ năng trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật sẽ có thể dễ dàng chọn (các) thành phần phù hợp để thêm vào polyme PET nhằm cải thiện các đặc tính mong muốn, điều này có thể phụ thuộc vào loại ứng dụng dự kiến. Theo một phương án cụ thể, polyme PET có thể bao gồm thêm thành phần bổ sung được chọn từ ít nhất một chất tạo màu, ít nhất một chất phụ gia tái nhiệt nhanh, ít nhất một chất phụ gia cản khí, ít nhất một chất phụ gia ngăn tia UV và sự kết hợp của chúng.

Các polyme PET có thể được sử dụng để tạo thành nhựa, có thể được tiếp tục chế biến thành các vật chứa bằng cách sử dụng các phương pháp bao gồm, nhưng không giới hạn ở, ép phun và đúc thổi căng.

Các phương án của sáng chế bây giờ sẽ được minh họa bằng các ví dụ sau.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1: Điều chế chất xúc tác CAT1 - CAT5 để sử dụng trong quy trình phù hợp với sáng chế và chất xúc tác so sánh CATA và CATB

Các chất xúc tác sau đây đã được điều chế: -

CAT1 - CAT5: phù hợp với sáng chế

CATA và CATB: các ví dụ so sánh

CAT1 là một loại đất sét trao đổi nhôm, được điều chế bằng cách sử dụng Al nitrat và đất sét “Monmorillonite” thu được từ Sigma Aldrich.

CAT2 là một loại đất sét nhôm, được lấy từ Sigma Aldrich.

CAT3 là đất sét nung nhôm (CAT 2), được xử lý bằng nhôm nitrat.

CAT4 là đất sét nung nhôm, được xử lý trước bằng axit furan-2,5-cacboxylic diethyl este.

CAT5 là CAT1 với thuốc thử tiền hấp thu.

CATA là Zeolit Y (lấy từ Sigma Aldrich).

CATB là CATA với thuốc thử tiền hấp thu.

Quy trình điều chế đất sét trao đổi cation

Đất sét montmorillonit và đất sét nung nhôm được trao đổi với các ion kim loại như sau:

1,86 mmol nitrat kim loại mong muốn (ví dụ nhôm nitrat) được hòa tan trong 60 ml nước cất. Đối với dung dịch nitrat kim loại này, 1g đất sét montmorillonit hoặc đất sét pha Al được thêm vào và làm nóng huyền phù đến 60°C trong 18 giờ. Huyền phù sau đó được ly tâm và chất lỏng được gạn ra khỏi chất xúc tác đất sét đã trao đổi. Chất xúc tác được rửa nhiều lần bằng nước cất và ly tâm một lần nữa trước khi được làm khô trong tủ sấy chân không ở 80°C trong 5 giờ.

Quy trình tiền hấp thu axit furan-2,5-cacboxylic diethyl este lên chất xúc tác

Thông thường, 1g axit furan-2,5-cacboxylic diethyl este được hòa tan trong 20 ml etyl axetat và sau đó thêm 1g chất xúc tác (CAT1, CAT2, CAT3 hoặc CAT4). Sau đó huyền phù được đặt trên một thiết bị cô quay và quay không có chân không hoặc nhiệt trong 30 phút. Sau 30 phút quay, cả nhiệt (50°C) và chân không (25 mbar) đều được áp dụng để loại bỏ etyl axetat, đồng thời tăng tốc độ quay đến tốc độ tối đa. Sau khi loại bỏ tất cả dung môi, mẫu được đặt trong chân không cao (1 mbar) qua đêm. Cuối cùng, chất rắn thu được được nghiền bằng chày và cối để đảm bảo độ đồng nhất.

Mức độ tiền hấp thu thay đổi từ 50:50 đến 60:40 tính theo trọng lượng của FDEE: chất xúc tác.

Phản ứng có áp suất của este diethyl axit furan-2,5-cacboxylic với etilen được thực hiện như sau:

Chất xúc tác và axit furan-2,5-cacboxylic diethyl este được thêm vào một lò phản ứng áp suất cao, sau đó được khử bằng nitơ. Etilen sau đó được thêm vào lò phản ứng (áp suất lấp đầy 40 bar, 20°C).

Lượng chất xúc tác thay đổi trong khoảng 0,15 - 0,5 g

Lượng etilen dao động trong khoảng 80 - 100 ml.

Lượng axit furan-2,5-cacboxylic diethyl este là 0,5 g

Nhiệt độ phản ứng dao động trong khoảng 150°C - 250°C; và

Thời gian phản ứng là 24 - 48 giờ.

Sau thời gian phản ứng đã định, lò phản ứng được thông hơi từ từ. Tất cả vật liệu rắn và lỏng được rửa sạch khỏi lò phản ứng bằng cách sử dụng etyl axetat và chất xúc tác được lọc khỏi huyền phù thu được. Etyl axetat được loại bỏ trong chân không để thường tạo ra dầu màu vàng.

Ảnh hưởng của các điều kiện phản ứng, việc tiền hấp thu thuốc thử và chất xúc tác đến độ chuyển hóa, sản lượng và độ chọn lọc của quá trình được xác định. Kết quả được đưa ra trong các ví dụ sau.

Ví dụ 2: Chuyển đổi, năng suất và độ chọn lọc sử dụng chất xúc tác CAT5 (Đất sét trao đổi nhôm với axit diethyl este furan-2,5-cacboxylic được tiền hấp thu)

Bảng 1: Chuyển đổi, năng suất và độ chọn lọc sử dụng CAT 5 - một quy trình phù hợp với sáng chế

Chất xúc tác	Tải trước hấp thu	Nhiệt độ °C	Áp suất _f / Áp suất _r (bar)	Thời gian (giờ)	Chuyển đổi/ Năng suất/ Chọn lọc (%) ^{*∞}
CAT 5	50:50	150	80/230	24	18/17/94
	50:50	150	80/150	48	48/36/75
	50:50	150	60/140	48	34/34/100
	50:50	200	60/130	24	56/37/66
	50:50	200	60/140	48	66/44/66
	60:40	200	60/160	48	96/61/63
	60:40	250	60/230	48	65/28/43

Áp suất_f = áp suất lấp đầy; Áp suất_r = áp suất phản ứng

Sẽ thấy rằng sản lượng tuyệt vời thu được với chất xúc tác CAT5, trong một quy trình phù hợp với sáng chế.

Ví dụ 3: Chuyển đổi, sản lượng và độ chọn lọc sử dụng chất xúc tác CATA (Nhôm -Y-zeolit) và CATB (với thuốc thử được tiền hấp thu)

Bảng 2: Chuyển đổi, năng suất và độ chọn lọc sử dụng CATA và CATB - một quy trình so sánh.

Chất xúc tác	Tải trước hấp thu	Nhiệt độ °C	Áp suất _f / Áp suất _r (bar)	Thời gian (giờ)	Chuyển đổi/ Năng suất/ Chọn lọc (%) ^{*∞}
CATA	0	200	60/130	24	0/0/0
CATB	50:50	200	60/130	24	0/0/0
CATA	0	250	60/140	24	6/6/100

Áp suất_f = áp suất lấp đầy; Áp suất_r = áp suất phản ứng

Nó sẽ thấy rằng zeolit so sánh tạo ra chuyển đổi và sản lượng rất kém, ngay cả với việc tiền hấp thu thuốc thử.

Ví dụ 4: Chuyển đổi, hiệu suất và độ chọn lọc bằng cách sử dụng Catalyst CAT3 (đất sét pha nhôm với thuốc thử được tiền hấp thu

Bảng 3: Chuyển đổi, năng suất và độ chọn lọc sử dụng CAT3 - quy trình phù hợp với sáng chế.

Chất xúc tác	Tải trước hấp thu	Nhiệt độ °C	Áp suất _f / Áp suất _r (bar)	Thời gian (giờ)	Chuyển đổi/ Năng suất/ Chọn lọc (%) ^{*∞}
CAT3	50:50	150	60/120	48	0/0/0
	50:50	200	60/160	48	19/17/88
	50:50	200	70/160	48	8/5/63
	50:50	250	60/150	6	23/20/87
	50:50	250	60/230	48	68/50/74
	50:50	250	70/170	48	51/48/94
	60:40	200	60/160	48	18/17/97
	60:40	250	60/250	24	66/59/88
	60:40	250	60/250	48	81/51/63

Áp suất_f = áp suất lấp đầy; Áp suất_r = áp suất phản ứng

Sẽ thấy rằng sản lượng tuyệt vời thu được với chất xúc tác CAT3, trong một quy trình phù hợp với sáng chế. Chất xúc tác CAT3 yêu cầu nhiệt độ trên 150°C để hoạt động.

Ví dụ 5: Chuyển đổi, sản lượng và tính chọn lọc trong quá trình tái sử dụng chất xúc tác CAT2 (Đất sét pha nhôm)

Chất xúc tác CAT2 được tái sử dụng trong phản ứng của este diethyl axit furan-2,5-cacboxylic với etilen, trong điều kiện lô, phù hợp với sáng chế.

Bảng 4: Chuyển đổi, sản lượng và độ chọn lọc khi tái sử dụng CAT2 trong một quy trình phù hợp với sáng chế.

Số chu kỳ sử dụng	Chuyển đổi (%)	Năng suất (%)	Tính chọn lọc (%)
Lần sử dụng thứ nhất	52	42	81
Lần sử dụng thứ hai	26	25	96
Lần sử dụng thứ ba	23	15	67

Nó sẽ được thấy rằng chất xúc tác hoạt động tốt khi được sử dụng lại và hiển thị độ chọn lọc tuyệt vời. Kết quả cải thiện sẽ được mong đợi trong điều kiện dòng chảy.

Yêu cầu bảo hộ

1. Quy trình điều chế dialkyl terephthalat bao gồm các bước sau:

- i) cung cấp furan-2,5-dicacboxylat;
 - ii) este hóa furan-2,5-dicacboxylat với rượu để tạo thành este dialkyl axit furan-2,5-cacboxylic;
 - iii) cho este dialkyl axit furan-2,5-cacboxylic phản ứng với etylen trong điều kiện phản ứng Diels Alder, nhiệt độ và áp suất tăng và với sự có mặt của chất xúc tác sao cho dialkyl terephthalat được tạo thành;
- trong đó phản ứng Diels-Alder không có dung môi;
- trong đó chất xúc tác bao gồm đất sét chứa các ion kim loại và có tính axit Lewis.

2. Quy trình theo điểm 1 trong đó bao gồm bước chuyển hóa dialkyl terephthalat thành một sản phẩm khác, tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm a) polyeste terephthalat, tốt hơn là polyetylen terephthalat, b) poly (butylenterphalat-co-butyleneadipat và c) chất hóa dẻo terephthalat, là chất làm tan terephthalat trong đó nhóm alkyl là các mạch cacbon dài hơn được chọn từ mạch thẳng và mạch nhánh.

3. Quy trình theo điểm 1 hoặc điểm 2, trong đó dialkyl terephthalat là diethyl terephthalat.

4. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, bao gồm thêm bước chuyển đổi dialkyl terephthalat thành polyalkylen terephthalat.

5. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó rượu ở bước ii) là rượu sinh học.

6. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó rượu ở bước ii) được chọn từ một rượu béo, một rượu benzyl và một rượu phenol.

7. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó rượu ở bước ii) được chọn từ nhóm bao gồm metanol sinh học, etanol sinh học, propanol sinh học và các hỗn hợp của chúng, tốt hơn là etanol sinh học.
8. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chất trung gian được tạo thành trong phản ứng Diels-Alder, là sản phẩm cộng oxo hai chu kỳ.
9. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó phản ứng Diels-Alder được thực hiện trong môi trường không có dung môi.
10. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó đất sét là đất sét bôi trơn được chọn từ các lớp montmorillonit, hectorit, volchonskoit, nontronit, saponit, beidelit và sauconit, tốt hơn là các montmorillonit.
11. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chất xúc tác được chọn từ các đất sét trao đổi cation và đất sét mài mòn, tốt hơn là các đất sét mài mòn.
12. Quy trình theo điểm 11, trong đó cation được chọn từ nhóm bao gồm nhôm, zirconi, titan và đồng; và tốt nhất là nhôm.
13. Quy trình theo điểm 11 hoặc điểm 12, trong đó đất sét nung được chọn từ nhóm bao gồm đất sét nung nhôm, đất sét nung zirconium, đất sét nung titan và đất sét nung đồng, tốt hơn là đất sét nung nhôm.
14. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó este dialkyl của axit furan-2,5-cacboxylic được tiền hấp thu trên chất xúc tác đất sét.

15. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, mà là quy trình hàng loạt.