



(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



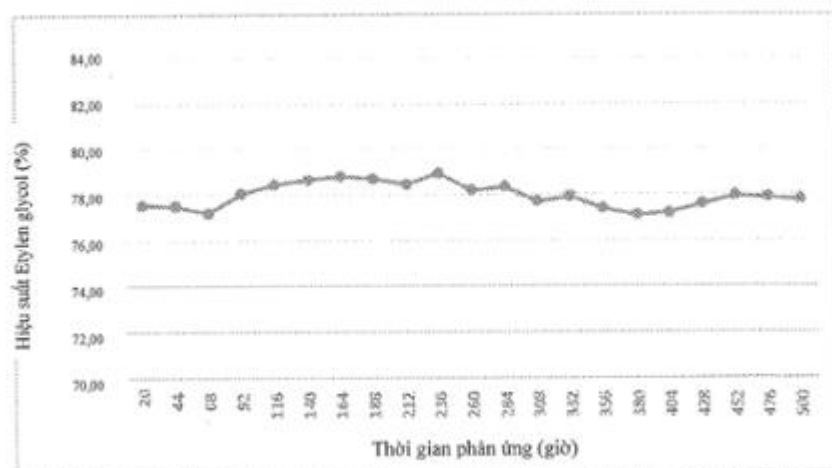
1-0041469

(51)^{2020.01} B01J 25/02; B01J 23/83; B01J 23/835; (13) B
C07C 31/20; C07C 29/132; B01J 23/755;
B01J 23/88

- (21) 1-2020-05277 (22) 22/06/2018
(86) PCT/CN2018/092311 22/06/2018 (87) WO2018/233677 A1 27/12/2018
(30) 201710481326.4 22/06/2017 CN
(45) 25/10/2024 439 (43) 27/12/2021 405
(73) 1. CHANGCHUN MEIHE SCIENCE AND TECHNOLOGY DEVELOPMENT CO., LTD (CN)
West Zhongyan Road, Economic Development Zone, Luyuan District, Changchun, Jilin 130113, China
2. THE COCA-COLA COMPANY (US)
One Coca-Cola Plaza, Atlanta, Georgia 30313, the United States of America
(72) LIU, Jing (CN); QI, Hongbin (CN); REN, Haiyu (US).
(74) Công ty Luật TNHH ROUSE Việt Nam (ROUSE LEGAL VIETNAM LTD.)

(54) CHẤT XÚC TÁC HỢP KIM CHỐNG CHỊU AXIT

(57) Sáng chế đề cập đến chất xúc tác hợp kim chống chịu axit, bao gồm niken, một hoặc nhiều nguyên tố đất hiếm, thiếc, nhôm và molypden. Chất xúc tác này rẻ và ổn định, không cần chất mang, có thể được ứng dụng ổn định trong sản xuất công nghiệp liên tục và có thể hạ chi phí sản xuất.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến đến lĩnh vực kỹ thuật chất xúc tác hợp kim. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến chất xúc tác hợp kim chống chịu axit.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Do khả năng hấp phụ hydro mạnh, hoạt tính xúc tác cao và ổn định nhiệt, chất xúc tác hợp kim niken Raney được sử dụng rộng rãi trong nhiều quy trình công nghiệp và phản ứng tổng hợp hữu cơ chẳng hạn như các phản ứng hydro hóa của các hợp chất không no olefin, alkyn, các nitril, diolefin, các hydrocacbon thơm, các chất chứa cacbonyl, và thậm chí các cao phân tử có liên kết không bão hòa, cũng như các phản ứng hydro hóa của các đường hòa tan, chẳng hạn như sự hydro hóa của đường hòa tan để tạo ra sorbitol và xylitol. Một số phản ứng sẽ tạo ra axit trong quá trình phản ứng, trong điều kiện axit, niken sẽ giải phóng hydro tạo ra ion niken Ni^{2+} , với kết quả là chất xúc tác tan chậm, mất hoạt tính hydro hoá. Nói chung, cần phải thêm bazơ vào hệ phản ứng để trung hòa axit nhằm duy trì sự ổn định của chất xúc tác niken. Việc bổ sung bazơ sẽ không chỉ làm tăng chi phí của vật liệu khởi đầu bazơ mà còn làm tăng chi phí tách và tinh chế sản phẩm, và thậm chí có thể thay đổi độ chọn lọc của chất xúc tác đối với sản phẩm đích. Ví dụ, trong phản ứng mà trong đó đường được hydrocrackinh trực tiếp để tạo ra etylen glycol, vì đường dễ bị phản ứng phụ thủy phân trong điều kiện pha nước ở nhiệt độ cao, tạo ra các chất có phân tử nhỏ như axit axetic, axit lactic, axit fomic dẫn đến làm tăng độ axit của hệ (Sevilla M, Fuertes A B. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides. Chemistry - A European Journal. 2009, 15(16): 4195-4203.), tài liệu này báo cáo rằng độ ổn định của chất xúc tác chứa niken có thể duy trì được bằng cách điều chỉnh độ pH của hệ phản ứng bằng hoặc lớn hơn 7 (CN103667365A). Tuy nhiên, trong điều kiện độ pH cao, hiệu suất propylen glycol sẽ tăng lên đáng kể trong khi hiệu suất etylen glycol sẽ giảm đáng kể (US5107018, CN101781167A, CN101781171A, CN101781166A); đồng thời làm tăng các axit được tạo ra trong phản ứng phụ thủy phân,

chẳng hạn như axit fomic, axit axetic và axit lactic, và hiệu suất của tổng số diol cũng sẽ giảm tương ứng (CN101544537A).

Trong điều kiện axit mà ở đó độ pH < 5, đường khử ở trạng thái tương đối ổn định và về cơ bản không có phản ứng phụ thủy phân (LI Yan, SHEN Canqiu và các đồng tác giả, Study of the mechanism of decomposition of sucrose in non-pure sugar solution, China Beet and Sugar, 1996(2): 11 – 16), do đó, vận hành hệ xúc tác hydro hóa đường trong điều kiện axit có thể làm tăng hiệu suất polyol. Tuy nhiên, trong điều kiện độ pH thấp, chỉ các kim loại quý chẳng hạn như Ru và Pt là ổn định, và có thể đóng vai trò như là thành phần hoạt tính xúc tác. Việc sử dụng các kim loại quý sẽ làm tăng đáng kể chi phí sản xuất diol. Để giảm lượng kim loại quý được sử dụng và tăng hoạt tính, chất hỗ trợ có diện tích bề mặt riêng cao thường được chọn để cố định và phân tán. Tuy nhiên, các chất hỗ trợ thường được sử dụng ví dụ các oxit vô cơ chẳng hạn như alumin, silic oxit, magie oxit là không ổn định trong điều kiện axit và dễ xảy ra phản ứng trung hòa và hòa tan trong hệ phản ứng, dẫn đến giảm hiệu suất polyol (CN103159587A). Là một vật liệu bền với axit, cacbon hoạt tính cũng thường được sử dụng làm chất hỗ trợ xúc tác để tăng diện tích bề mặt riêng của chất xúc tác (CN103420796A, CN102643165A, CN102731258A, CN10161325A). Tuy nhiên, cacbon hoạt tính cũng không bền trong điều kiện hydro nhiệt độ cao và dễ xảy ra phản ứng hydro hóa để thành metan hóa (US2002/0169344).

Ngoài ra, vật liệu hợp kim niken bao gồm Hastelloy, có thành phần chính là Ni 50-64%, Mo 15-30%, và Cr 14-21%. Vật liệu này có khả năng chống chịu đặc biệt đối với các môi trường công nghiệp hóa chất khác nhau, đặc biệt là chống chịu ăn mòn đối với các axit hữu cơ khác nhau, và hàm lượng molypden và crom cao làm tăng khả năng chống ăn mòn của nó. Là một vật liệu kết cấu kim loại chống ăn mòn, nó được chú ý nhiều hơn đến việc đảm bảo các tính chất cơ học.

Do đó, cần phải phát triển một chất xúc tác hợp kim niken chống chịu axit, rẻ tiền và ổn định, không cần chất hỗ trợ, có thể ứng dụng ổn định trong sản xuất liên tục trong công nghiệp và có thể hạ chi phí sản xuất.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất chất xúc tác hợp kim chống chịu axit. Nó có thể được ứng dụng ổn định trong sản xuất công nghiệp liên tục và có thể hạ chi phí sản xuất.

Sáng chế áp dụng các giải pháp kỹ thuật sau:

Chất xúc tác hợp kim chống chịu axit, bao gồm niken, một hoặc nhiều nguyên tố đất hiếm, thiếc, nhôm và molybden; các phần theo khối lượng: các thành phần tốt hơn là 10-90 phần niken, 1-5 phần nguyên tố đất hiếm và 1-60 phần thiếc, 5-9 phần nhôm và 0,1-20 phần molybden.

Chất xúc tác hợp kim chống chịu axit theo sáng chế rẻ, ổn định và không cần chất hỗ trợ.

Trong bản mô tả này, nguyên tố đất hiếm là thuật ngữ chung để chỉ 17 nguyên tố hóa học có số nguyên tử 21, 39 và 57-71 trong nhóm IIIB của hệ thống tuần hoàn, bao gồm Lantan (La), Xeri (Ce), Samari (Sm), v.v.

Hơn nữa, chất xúc tác hợp kim chống chịu axit bao gồm niken, một hoặc nhiều nguyên tố đất hiếm, thiếc, nhôm, molybden và bo hoặc phospho; các phần theo khối lượng: các thành phần tốt hơn là 10-90 phần niken và 1-5 phần nguyên tố đất hiếm, 1-60 phần thiếc, 5-9 phần nhôm, 0,1-20 phần molybden, và 0,01-5 phần bo hoặc phospho.

Nguyên tố kim loại molybden được sử dụng trong hợp kim xúc tác, có ưu điểm (so với trường hợp trong đó bao gồm niken, một hoặc nhiều nguyên tố đất hiếm, thiếc và nhôm) là nó tạo thuận lợi cho việc hấp phụ vật liệu khởi đầu phản ứng trên xúc tác. Các vật liệu khởi đầu phản ứng trước tiên được hấp phụ toàn bộ trên molybden, và sau đó được chuyển sang hoạt tính xúc tác của niken để trải qua phản ứng xúc tác. Đồng thời, việc bổ sung molybden có thể giữ cho thành phần nhôm trong quá trình phản ứng và ngăn cho chúng không bị mất đi, do đó đảm bảo độ bền vật lý và tuổi thọ của chất xúc tác.

Ưu điểm của việc tránh không sử dụng nguyên tố kim loại vonfram trong hợp kim chất xúc tác (so với trường hợp mà trong đó bao gồm niken, một hoặc nhiều nguyên tố đất hiếm, thiếc, nhôm và vonfram) là làm giảm việc sử dụng một kim loại, do đó giảm chi phí sản xuất chất xúc tác; so với hợp kim xúc tác chứa vonfram, hiệu quả xúc tác có thể đạt được như nhau.

Đối với chất xúc tác hợp kim chống chịu axit theo sáng chế, phương pháp khử hóa học hoặc phương pháp lắng điện phân có thể được dùng để điều chế trực tiếp được bột

kim loại hoạt tính có diện tích bề mặt riêng cao, hoặc trước hết sử dụng phương pháp nấu chảy để tạo thành hợp kim kim loại, sau đó sử dụng phương pháp nghiền cơ học, phương pháp nguyên tử hóa, v.v. để tạo thành bột kim loại. Cuối cùng, phương pháp hoạt hóa chất xúc tác niken Raney thông thường được sử dụng để tạo thành bột kim loại hoạt tính. Ví dụ, bổ sung lượng niken, nguyên tố đất hiếm, thiếc, nhôm, molybden và bo hoặc phospho theo khối lượng tương ứng là 10-90 phần, 1-5 phần, 1-60 phần, 5-9 phần, 0,1-20 phần và 0,01-5 phần vào lò luyện, nâng nhiệt độ lên 1500-2000 ° C, sau đó hạ nhiệt độ, khuấy đồng nhất hoàn toàn bằng cơ học, sau đó rời lò để thu được hợp kim kim loại. Máy nghiền búa được sử dụng để nghiền hợp kim kim loại thành bột kim loại, và bột kim loại này được ngâm trong dung dịch nước natri hydroxit 20% khối lượng - 25% khối lượng ở 70-95 ° C trong 1-2 giờ để tạo thành bột kim loại hoạt tính với diện tích bề mặt riêng cao.

Chất xúc tác hợp kim chống chịu axit theo sáng chế được sử dụng trong quy trình điều chế diol bằng cách hydrocracking xúc tác một bước đường hòa tan.

Phương pháp này sử dụng đường và hydro làm vật liệu khởi đầu, tiếp xúc với chất xúc tác trong nước để điều chế diol, chất xúc tác được sử dụng là chất xúc tác hỗn hợp bao gồm chất xúc tác chính và chất đồng xúc tác(cocatalyst) .

trong đó,

chất xúc tác chính là chất xúc tác hợp kim chống chịu axit theo sáng chế;

chất đồng xúc tác là muối axit vonfram hòa tan và / hoặc hợp chất vonfram không hòa tan.

Tốt hơn là, diol là etylen glycol.

Chất xúc tác hợp kim chống chịu axit theo sáng chế được sử dụng làm chất xúc tác chính và được sử dụng cùng với chất đồng xúc tác của muối axit vonfram hòa tan và / hoặc hợp chất vonfram không hòa tan làm chất xúc tác hỗn hợp để xúc tác đường để thu được diol, hiệu suất của diol, đặc biệt là etylen glycol có thể được đảm bảo ở chi phí sản xuất thấp,. Chất xúc tác hợp kim chống chịu axit theo sáng chế bền trong điều kiện axit, và không cần thêm bazơ vào hệ phản ứng để trung hòa axit tạo ra bởi quá trình thủy phân đường. Trong sản xuất công nghiệp liên tục, việc sử dụng chất xúc tác hợp kim chống chịu axit này làm chất xúc tác chính đặc biệt quan trọng đối với sự hoạt động lâu dài và ổn định của hệ thống và kiểm soát chi phí sản xuất.

Tốt hơn là, khi điều chế etylen glycol theo phương pháp trên, độ pH của hệ phản ứng là 1-7; tốt hơn là, độ pH của hệ phản ứng là 3-6. Bằng cách kiểm soát giá trị độ pH của hệ thống nhỏ hơn 7, không chỉ có thể ngăn phản ứng phụ thủy phân đường vật liệu khởi đầu trong quá trình phản ứng, theo đó việc tiêu thụ đường vật liệu khởi đầu trong quá trình sản xuất etylen glycol có thể được giảm bớt, mà còn có thể đảm bảo tuổi thọ của chất xúc tác và có thể giảm giá thành của chất xúc tác, sự ổn định của hệ thống phản ứng để hoạt động liên tục trong thời gian dài được đảm bảo, đồng thời hiệu suất etylen glycol cao, trong khi lượng axit hữu cơ và polyme được tạo ra thấp. Nếu axit tạo ra trong quá trình phản ứng không đủ để duy trì giá trị độ pH thấp, các axit hữu cơ hoặc vô cơ chẳng hạn như axit lactic, axit formic, hoặc axit axetic có thể được thêm vào hệ thống để điều chỉnh giá trị độ pH của hệ phản ứng. Thông thường, axit hữu cơ hoặc axit vô cơ được thêm vào cùng với đường vật liệu khởi đầu.

Tốt hơn là, đường được chọn từ một hoặc nhiều trong số monosacarit năm cacbon, disacarit và oligosacarit, monosacarit sáu carbon, disacarit và oligosacarit, polysacarit năm carbon hòa tan và polysacarit sáu carbon hòa tan. Các nguồn đường vật liệu khởi đầu bao gồm nhưng không giới hạn ở các chất trên cơ sở đường chẳng hạn như củ cải đường và mía, chất trên cơ sở tinh bột chẳng hạn như ngô, lúa mì, lúa mạch và sắn, hoặc các chất trên cơ sở lignoxenlulozơ chẳng hạn như râu ngô, lõi ngô, thân lúa mì, bã mía, và gỗ, phế liệu công nghiệp xenlulo chẳng hạn như bã ngô, hoặc giấy vụn, giấy bao bì phế thải, hoặc các chất polysacarit bao gồm rong biển, v.v. Trong ngữ cảnh này, polysaccarit năm carbon hòa tan và polysaccarit sáu carbon hòa tan đề cập đến polysaccarit năm carbon và polysaccarit sáu carbon có thể hòa tan trong các điều kiện phản ứng của quá trình này, và không chỉ polysaccarit năm carbon và polysaccarit sáu carbon hòa tan ở nhiệt độ phòng.

Tốt hơn là, đường phản ứng với hydro ở dạng dung dịch đường trong nước (gọi tắt là dung dịch đường), và nồng độ của dung dịch đường trong nước là 5-60% khối lượng, tốt hơn nữa là 20-50% khối lượng. Trong quá trình hoạt động liên tục, dung dịch đường có thể được đưa liên tục qua bơm phân phối. Việc sử dụng chất xúc tác thích hợp sẽ làm giảm các hạn chế của hệ phản ứng liên quan đến nồng độ của đường vật liệu khởi đầu; và có thể sử dụng dung dịch đường có nồng độ cao làm vật liệu khởi đầu, điều này sẽ

làm giảm đáng kể chi phí sản xuất diol, đặc biệt là etylen glycol, và đạt được việc sản xuất diol quy mô lớn và kinh tế.

Tốt hơn là, muối axit vonfram hòa tan là một hoặc nhiều trong số amoni vonfram, natri vonfram và natri phosphovonfram; hợp chất vonfram không hòa tan là vonfram trioxit và / hoặc axit vonfram.

Chất xúc tác chính được trộn với nước và sau đó được thêm vào thiết bị phản ứng.

Tốt hơn là, lượng chất xúc tác chính gấp 0,01-10 lần lượng đường nạp mỗi giờ.

Tốt hơn là, phản ứng ở chế độ liên tục.

Tốt hơn là, lượng bổ sung của chất xúc tác chính là: cứ 1000 kg đường được nạp vào, chất xúc tác chính bổ sung là 0,01 đến 5 kg. Việc bổ sung chất xúc tác có thể được thực hiện bằng cách xả một phần chất xúc tác cũ qua van xả chất xúc tác (thường ở đáy thiết bị phản ứng), sau đó bổ sung lượng chất xúc tác mới bằng với lượng xả qua van cấp chất xúc tác (thường ở đáy thiết bị phản ứng).

Chất đồng xúc tác hòa tan có thể được thêm vào dung dịch đường trước, và sau đó được thêm vào thiết bị phản ứng cùng một lúc. Tốt hơn là, lượng chất đồng xúc tác hòa tan là từ 0,01 đến 5% khối lượng của dung dịch đường trong nước. Tốt hơn nữa, lượng này là 0,01-2% khối lượng, và tốt nhất là 0,01-1% khối lượng.

Chất đồng xúc tác không hòa tan có thể được thêm vào thiết bị phản ứng cùng với chất xúc tác chính. Tốt hơn là, lượng chất đồng xúc tác không hòa tan được sử dụng là 0,5-50% khối lượng của chất xúc tác chính. Tốt hơn nữa, lượng này là 5-20% khối lượng.

Tốt hơn là, áp suất phản ứng của hệ phản ứng là 5-12 MPa, nhiệt độ phản ứng là 150-260°C, và thời gian phản ứng ≥ 10 phút.

Tốt hơn nữa là, áp suất phản ứng của hệ phản ứng là 6-10MPa, nhiệt độ phản ứng là 180-250 ° C, và thời gian phản ứng là 0,5-3 giờ. Thời gian phản ứng tốt nhất là 0,5-2 giờ.

Tốt hơn là, phản ứng được thực hiện trong thiết bị phản ứng với lớp xúc tác nhão. Để đảm bảo phản ứng diễn ra suôn sẻ, tổng thể tích chất lỏng phản ứng tạo thành không vượt quá 80% thể tích thiết bị phản ứng.

Tốt hơn là, thiết bị lọc được bố trí trong thiết bị phản ứng với lớp xúc tác nhão để giữ phần không hòa tan của chất xúc tác trong thiết bị phản ứng mà không bị khí và chất lỏng phản ứng chảy ra ngoài qua thiết bị lọc lấy đi.

Trước khi phản ứng bắt đầu phản ứng, chất xúc tác chính được thêm vào thiết bị phản ứng với lớp xúc tác nhão, đồng thời hydro và dung dịch đường được thêm riêng biệt vào thiết bị phản ứng bằng máy bơm, và phản ứng được thực hiện; đường và chất xúc tác chính được bổ sung ở trạng thái chảy liên tục và chất lỏng phản ứng chảy ra liên tục từ thiết bị phản ứng. Đối với chất đồng xúc tác, khi nó là hợp chất vonfram hòa tan, nó được thêm vào thiết bị phản ứng cùng với dung dịch đường; khi nó là hợp chất vonfram không hòa tan, nó được thêm vào thiết bị phản ứng cùng lúc như là chất xúc tác chính. Thiết bị lọc được lắp đặt trong thiết bị phản ứng. Thiết bị lọc có thể giữ lại chất xúc tác, nhưng khí và chất lỏng phản ứng sẽ liên tục chảy ra ngoài qua thiết bị lọc và đi vào bình ngưng để tách khí/lỏng. Hydro thô được tinh chế để loại bỏ CO, CO₂, CH₄, v.v., và trở thành hydro tinh khiết trở lại và quay trở lại thiết bị phản ứng. Chất lỏng xả chảy ra từ bình ngưng đi vào hệ thống tách, và được tách để thu được nước, etylen glycol, propylen glycol, butandiol, glyxerol, sorbitol và chất đồng xúc tác. Công nghệ hiện có (chẳng hạn như tinh cất) có thể được sử dụng để thu được các sản phẩm như etylen glycol, propylen glycol và butandiol. Nước, sorbitol, glixerol và chất đồng xúc tác đã được hòa tan trong hệ thống phản ứng được đưa trở lại thiết bị phản ứng để thực hiện phản ứng tuần hoàn.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Các phương án cụ thể của sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn bên dưới có tham chiếu đến các hình vẽ kèm theo.

Fig.1 là sơ đồ của quy trình khi chất xúc tác hợp kim chống chịu axit theo sáng chế được sử dụng để điều chế diol bằng quá trình hydrocracking xúc tác một bước đường hòa tan.

Fig.2 là đồ thị về sự biến thiên hiệu suất etylen glycol theo thời gian trong ví dụ 2.

Mô tả chi tiết các phương án thực hiện sáng chế

Để giải thích sáng chế rõ ràng hơn, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn dưới đây cùng với các ví dụ được ưu tiên và các hình vẽ. Những người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này phải hiểu rằng nội dung được mô tả dưới đây là minh họa chứ không phải hạn chế và không làm giới hạn phạm vi bảo hộ của sáng chế.

Ví dụ 1

Điều chế chất xúc tác hợp kim chống chịu axit:

Đối với chất xúc tác hợp kim chống chịu axit theo sáng chế, phương pháp khử hóa học hoặc phương pháp lắng điện phân có thể được sử dụng để điều chế trực tiếp bột kim loại hoạt tính có diện tích bề mặt riêng cao, hoặc trước hết sử dụng phương pháp nấu chảy để tạo thành hợp kim kim loại, sau đó sử dụng phương pháp nghiền cơ học, phương pháp nguyên tử hóa, v.v. để tạo thành bột kim loại, cuối cùng, phương pháp hoạt hóa chất xúc tác niken Raney thông thường được sử dụng để tạo thành bột kim loại hoạt tính. Ví dụ, niken, nguyên tố đất hiếm, thiếc, nhôm, molypden và bo hoặc phospho theo phần khối lượng tương ứng là 10-90 phần, 1-5 phần, 1-60 phần, 5-9 phần, 0,1-20 phần, và 0,01-5 phần được cho vào lò nấu chảy, nâng nhiệt độ lên 1500-2000 ° C, sau đó hạ nhiệt độ, khuấy đều hoàn toàn bằng cơ học đến khi đồng nhất rồi đưa ra khỏi lò để thu được hợp kim kim loại. Máy nghiền búa được sử dụng để nghiền hợp kim kim loại thành bột kim loại, và bột kim loại này được ngâm trong dung dịch nước natri hydroxit 20% khối lượng -25% khối lượng ở 70-95 ° C trong 1-2 giờ để tạo thành bột kim loại hoạt tính với diện tích bề mặt riêng cao.

Các chất sau đây được điều chế: chất xúc tác hợp kim chống chịu axit Ni₈₀Sm₁Sn₃₀Al₈Mo₁ (cho biết thành phần của chất xúc tác hợp kim chống chịu axit là 80 phần Ni + 1 phần Sm + 30 phần Sn + 8 phần Al + 1 phần Mo, giống bên dưới), chất xúc tác hợp kim chống chịu axit Ni₁₀Sm₅Sn₃Al₂Mo₅, chất xúc tác hợp kim chống chịu axit Ni₇₀Ce₁Sn₅₀Al₇Mo_{0.5}B₅, chất xúc tác hợp kim chống chịu axit Ni₉₀Ce₃Sn₆₀Al₉Mo₂₀P_{0.01}. và chất xúc tác hợp kim chống chịu axit Ni₈₀La₁Ce_{0.5}Sn₃₀Al₇Mo₁₀.

Ví dụ 2

6L nước và 1400g chất xúc tác hợp kim chống chịu axit Ni₈₀Sm₁Sn₃₀Al₈Mo₁ (làm chất xúc tác chính) được thêm vào nồi phản ứng 10L trong khi khuấy. Nồi phản ứng được bịt kín, và hydro được đưa vào thiết bị phản ứng ở áp suất khí quyển ở tốc độ

1000L / giờ để thay thế không khí trong nồi phản ứng trong 5 giờ, sau đó áp suất hydro được tăng lên 10MPa, và hydro được cấp liên tục trong 5 giờ, nhiệt độ của nồi phản ứng được tăng lên 250 ° C và bắt đầu được cấp nguyên liệu liên tục. Thành phần cấp nguyên liệu là: 40% khối lượng glucoza, 0,5% khối lượng natri vonfram, 59,5% khối lượng nước, khối lượng riêng của dung dịch đường khoảng 1,17 g/cm³; tốc độ cấp nguyên liệu là 3 L/giờ. Thời gian lưu trú của đường trong nồi phản ứng là 2 giờ. Axit axetic được thêm vào nồi phản ứng để tạo độ pH của hệ phản ứng 4,4. Chất lỏng phản ứng và hydro thu được từ phản ứng chảy ra khỏi nồi phản ứng qua thiết bị lọc và đi vào bể ngưng tụ, tốc độ xả của chất lỏng phản ứng là 3 L/giờ, sau khi làm mát, chất lỏng phản ứng được xả từ đáy bể ngưng tụ để thu được chất lỏng xả. Chất lỏng xả đi vào hệ thống tách lọc tinh cất để thu được nước, etylen glycol, propylen glycol, glyxerol, sorbitol và natri vonfram riêng biệt, trong đó, các thành phần nặng chưa được chưng cất bao gồm glyxerol, sorbitol và natri vonfram, quay trở lại hệ phản ứng để phản ứng tuần hoàn. Mẫu được lấy từ đáy bể ngưng tụ để phát hiện thành phần của nó bằng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC).

Việc phát hiện bằng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao có thể sử dụng kỹ thuật thông thường. Sáng chế cung cấp các thông số thử nghiệm sau để tham khảo:

Dụng cụ: Waters 515 HPLC Pump;

Máy dò: Water 2414 Refractive Index Detector;

Cột sắc ký: 300mm × 7,8mm, cột trao đổi ion Aminex HPX-87H;

Pha động: Dung dịch axit sulfuric 5mmol / L;

Tốc độ dòng của pha động: 0,6ml / phút;

Nhiệt độ cột: 60 °C;

Nhiệt độ máy dò: 40 ° C.

Kết quả là: tỷ lệ chuyển hóa glucoza là 100%; hiệu suất của diol là 85,9%, trong đó hiệu suất của etylen glycol là 78%, hiệu suất của propylen glycol là 6% và hiệu suất của butandiol là 2,1%; hiệu suất metanol và etanol là 3,7%, và các hiệu suất khác là 10,4%.

Fig.1 là sơ đồ khối của quy trình thực hiện khi chất xúc tác hợp kim chống chịu axit theo sáng chế được sử dụng để điều chế diol bằng quá trình hydrocracking xúc tác một bước đường hòa tan.

Fig.2 là đồ thị về sự biến thiên hiệu suất etylen glycol theo thời gian vận hành của hệ thống phản ứng. Qua đồ thị có thể thấy rằng hiệu suất của etylen glycol về cơ bản được duy trì ở mức khoảng 78%. Điều này cho thấy chất xúc tác hỗn hợp có thể đảm bảo rằng hiệu suất etylen glycol vẫn ổn định sau 500 giờ hoạt động liên tục của hệ thống phản ứng.

Ví dụ 3

Chất xúc tác hợp kim chống chịu axit là $\text{Ni}_{10}\text{Sm}_5\text{Sn}_3\text{Al}_2\text{Mo}_5$, và lượng bổ sung là 1400g.

Thành phần nguyên liệu là: 40% khối lượng glucoza, 2% khối lượng natri vonfram, 48% khối lượng nước, và khối lượng riêng của dung dịch đường là khoảng $1,17 \text{ g/cm}^3$.

Độ pH của hệ phản ứng = 6.

Các điều kiện hoạt động khác giống như trong Ví dụ 2.

Kết quả là: độ chuyển hóa glucoza là 100%, hiệu suất của diol là 62,4%, trong đó hiệu suất của etylen glycol là 25,4%, hiệu suất của propylen glycol là 30,4%, hiệu suất của butandiol là 6,6%; hiệu suất metanol và etanol là 9,4%, và các hiệu suất khác là 28,2%.

Ví dụ 4

Chất xúc tác hợp kim chống chịu axit là $\text{Ni}_{70}\text{Ce}_1\text{Sn}_{50}\text{Al}_{17}\text{Mo}_{0.5}\text{B}_5$, và lượng bổ sung là 500g.

Thêm vào đó 100g vonfram trioxit.

Thành phần nguyên liệu là: 60% khối lượng glucoza, 40% khối lượng nước, và khối lượng riêng của dung dịch đường là khoảng $1,29 \text{ g/cm}^3$.

Độ pH của hệ phản ứng là 4,2.

Các điều kiện hoạt động khác giống như trong ví dụ 2.

Kết quả là: tỷ lệ chuyển hóa glucoza là 100%; hiệu suất của diol là 20,8%, trong đó hiệu suất của etylen glycol là 10,9%, hiệu suất của propylen glycol là 7,5% và hiệu suất của butandiol là 2,4%; hiệu suất metanol và etanol là 15,6%, và các hiệu suất khác là 63,6%.

Ví dụ 5

Chất xúc tác hợp kim chống chịu axit là $\text{Ni}_{90}\text{Ce}_3\text{Sn}_{60}\text{Al}_9\text{Mo}_{20}\text{P}_{0.01}$, và lượng bổ sung là 1000g.

Thành phần nguyên liệu là: 15% khối lượng xyloza, 40% khối lượng glucoza, 1% khối lượng maltobioza, 1% khối lượng maltotrioza, 1% khối lượng natri phosphovonfram, 42% khối lượng nước, và khối lượng riêng của dung dịch đường là khoảng $1,22\text{g/cm}^3$.

Độ pH của hệ phản ứng là 4,8.

Các điều kiện hoạt động khác giống như trong ví dụ 2.

Kết quả là: tỷ lệ chuyển hóa xyloza, glucoza, maltobioza và maltotrioza là 100%; hiệu suất của diol là 71,6%, trong đó hiệu suất của etylen glycol là 65,5% và hiệu suất của propylen glycol là 4,3%, và hiệu suất của butandiol là 1,8%; hiệu suất của metanol và etanol là 3,4% và các hiệu suất khác là 25%. Sau khi cho chất xúc tác hoạt động trong 500 giờ, hiệu suất etylen glycol vẫn ổn định.

Ví dụ 6

Chất xúc tác hợp kim chống chịu axit là $\text{Ni}_{80}\text{La}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Sn}_{30}\text{Al}_7\text{Mo}_{10}$, và lượng bổ sung là 5000g.

Thành phần nguyên liệu là: 50% khối lượng xyloza, 0,1% khối lượng natri vonfram, 49,9% khối lượng nước và khối lượng riêng của dung dịch đường là khoảng $1,21\text{g/cm}^3$.

Độ pH của hệ phản ứng = 4,8.

Các điều kiện hoạt động khác giống như trong ví dụ 2.

Kết quả là: tỷ lệ chuyển hóa của xyloza là 100%; hiệu suất của diol là 72,1%, trong đó, hiệu suất của etylen glycol là 58,8%, hiệu suất của propylen glycol là 12,4% và hiệu suất của butandiol là 0,9%; hiệu suất của metanol và etanol là 6,9%, và các hiệu suất khác là 21%. Sau khi chất xúc tác vận hành trong 500 giờ, hiệu suất etylen glycol vẫn ổn định.

Ví dụ 7

Chất xúc tác hợp kim chống chịu axit là $\text{Ni}_{80}\text{Sm}_1\text{Sn}_{30}\text{Al}_8\text{Mo}_1$, và lượng bổ sung là 1400g.

Thành phần nguyên liệu là: 40% khối lượng sucroza, 1% khối lượng natri vonfram, 59% khối lượng nước, và khối lượng riêng của dung dịch đường là khoảng $1,18 \text{ g/cm}^3$.

Độ pH của hệ phản ứng = 4,7.

Các điều kiện hoạt động khác giống như trong ví dụ 2.

Kết quả là: tỷ lệ chuyển hóa của sucroza là 100%; hiệu suất của diol là 81,7%, trong đó hiệu suất của etylen glycol là 52,6%, hiệu suất của propylen glycol là 24% và hiệu suất của butandiol là 5,1%; hiệu suất của metanol và etanol là 3,3%, và các hiệu suất khác là 15%. Sau khi cho chất xúc tác hoạt động trong 500 giờ, hiệu suất etylen glycol vẫn ổn định.

Rõ ràng là, các ví dụ nêu trên của sáng chế chỉ là ví dụ để minh họa rõ ràng cho sáng chế, và không có ý nghĩa hạn chế các phương án của sáng chế. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này cũng có thể thực hiện được các thay đổi và cải biến ở các dạng khác nhau trên cơ sở phần mô tả ở trên. Không thể liệt kê tường tận hết các phương án ở đây, . Mọi thay đổi hoặc cải biến rõ ràng bắt nguồn từ giải pháp kỹ thuật của sáng chế vẫn thuộc phạm vi bảo hộ của sáng chế.

Yêu cầu bảo hộ

1. Chất xúc tác hợp kim chống chịu axit, đặc trưng ở chỗ chất xúc tác hợp kim chống chịu axit bao gồm niken, một hoặc nhiều nguyên tố đất hiếm, thiếc, nhôm và molybden, trong đó chất xúc tác này không chứa vonfram.
2. Chất xúc tác hợp kim chống chịu axit theo điểm 1, đặc trưng ở chỗ chất xúc tác hợp kim chống chịu axit bao gồm, các phần theo khối lượng, 10-90 phần niken, 1-5 phần nguyên tố đất hiếm, 1-60 phần thiếc, 5-9 phần nhôm và 0,1-20 phần molybden.
3. Chất xúc tác hợp kim chống chịu axit theo điểm 1, đặc trưng ở chỗ chất xúc tác hợp kim chống chịu axit bao gồm niken, một hoặc nhiều nguyên tố đất hiếm, thiếc, nhôm, molybden và bo hoặc phospho.
4. Chất xúc tác hợp kim chống chịu axit theo điểm 3, đặc trưng ở chỗ chất xúc tác hợp kim chống chịu axit bao gồm, các phần theo khối lượng, 10-90 phần niken, 1-5 phần nguyên tố đất hiếm, 1-60 phần thiếc, 5-9 phần nhôm, 0,1-20 phần molybden và 0,01-5 phần bo hoặc phospho.
5. Chất xúc tác hợp kim chống chịu axit theo điểm 1, đặc trưng ở chỗ nguyên tố đất hiếm là thuật ngữ chung để chỉ 17 nguyên tố hóa học có số nguyên tử 21, 39 và 57-71 trong nhóm IIIB của bảng hệ thống tuần hoàn.

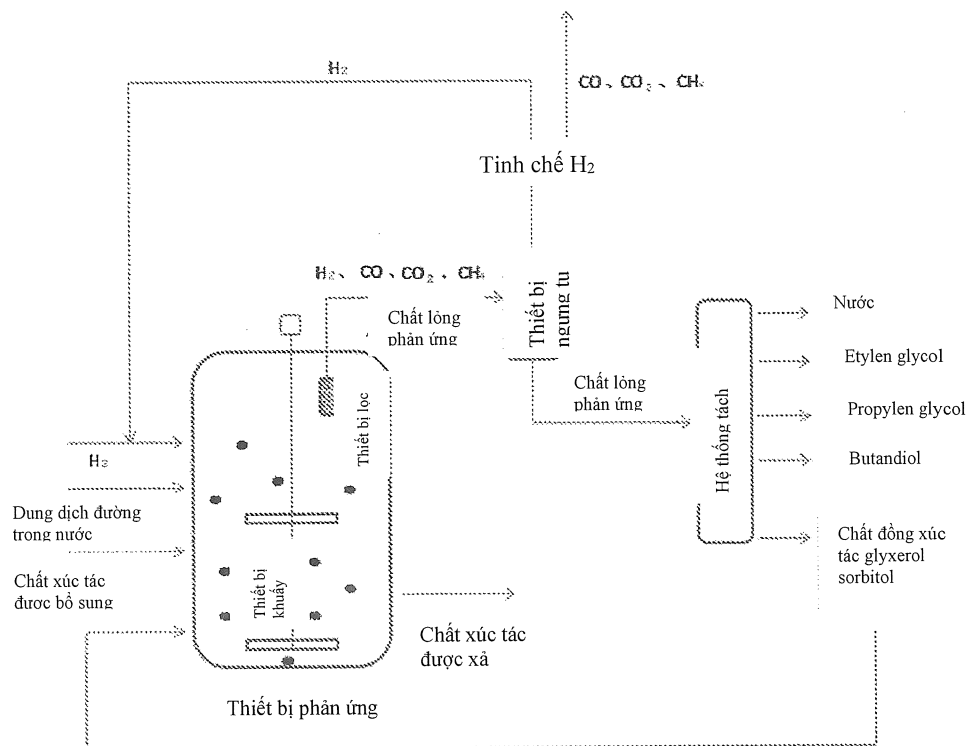


Fig.1

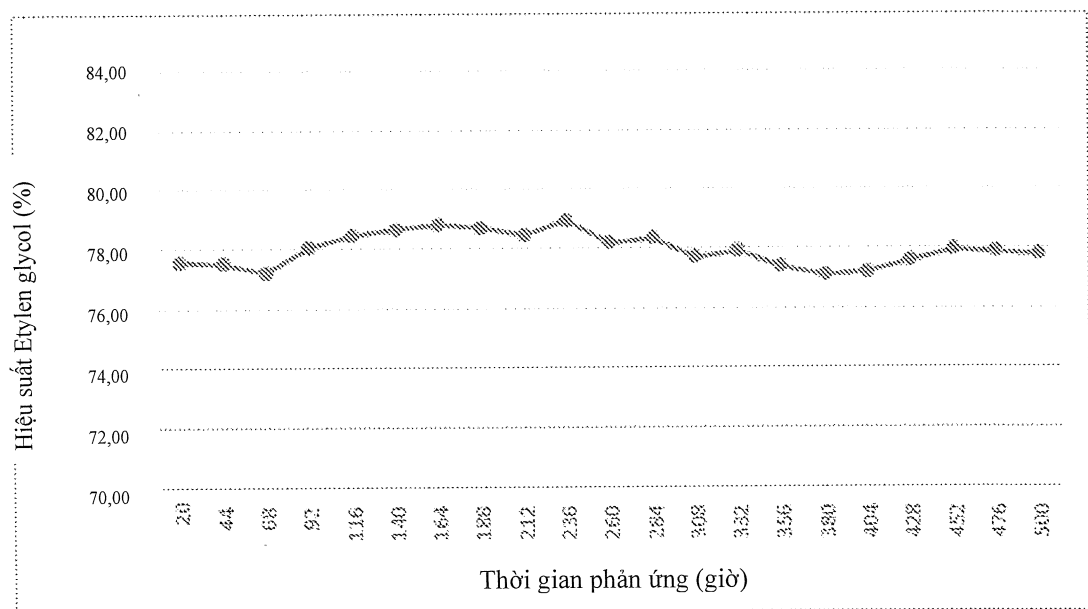


Fig.2