



(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)



1-0041697

(51)^{2020.01} C01B 39/02; C01B 39/46; C01B 39/20; (13) B
C01B 39/38; C01B 33/20; C01B 39/14

(21) 1-2020-03894

(22) 23/11/2018

(86) PCT/EP2018/082304 23/11/2018

(87) WO2019/110322 13/06/2019

(30) 17205799.4 07/12/2017 EP

(45) 25/11/2024 440

(43) 25/09/2020 390

(73) EVONIK OPERATIONS GMBH (DE)

Rellinghauser Straße 1-11, 45128 Essen, Germany

(72) SCHMIDT, Franz (DE); ANTON, Johan (DE); PASCALY, Matthias (DE);
HEINROTH, Andrea (DE); WIELAND, Stefan (DE); MORELL, Heiko (DE);
KRESS, Peter (DE); HAGEMANN, Michael (DE).

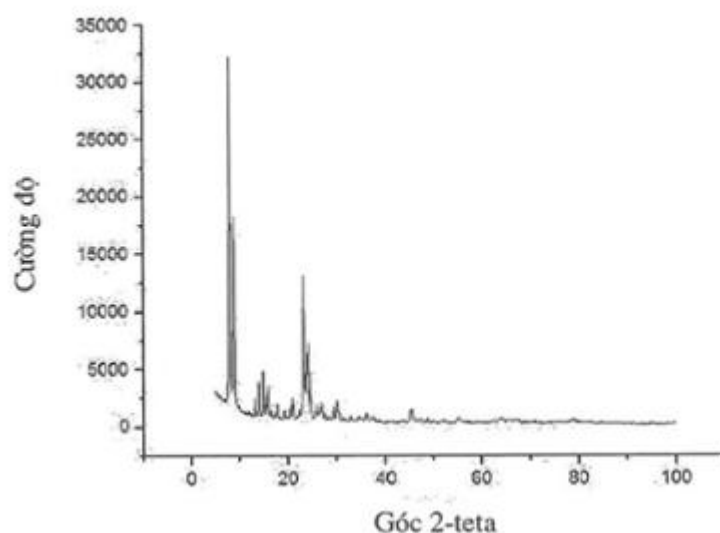
(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) QUY TRÌNH ĐIỀU CHẾ SILICAT KIM LOẠI TINH THỂ XÓP Ở DẠNG BỘT

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình điều chế silicat kim loại tinh thể xóp ở dạng bột, bao gồm các bước sau:

a) tổng hợp thủy nhiệt trong hỗn hợp nước chứa thành phần (A) ít nhất một nguồn silic, thành phần (B) ít nhất một nguồn kim loại và thành phần (C) ít nhất một chất khoáng hóa để thu được sản phẩm phản ứng là huyền phù nước chứa silicat kim loại tinh thể xóp; và
b) nung sản phẩm phản ứng này, khác biệt ở chỗ:

việc nung được thực hiện bằng phương pháp nhiệt phân phun lửa ở nhiệt độ đốt cháy đoạn nhiệt nằm trong khoảng 450-2200°C, trong đó huyền phù này có hàm lượng chất rắn $\leq 70\%$ khối lượng mà thu được ở bước a) được phun vào ngọn lửa được tạo ra bằng cách đốt cháy nhiên liệu với sự có mặt của oxy để tạo ra silicat kim loại tinh thể xóp ở dạng bột.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình điều chế silicat kim loại tinh thể xốp ở dạng bột.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Silicat là hợp chất được tạo bởi khối tứ diện SiO_4 – các khối tứ diện của nó có thể được liên kết với nhau theo các cách khác nhau. Các cấu trúc của silicat theo kiểu này có thể chứa các nguyên tố khác, ví dụ các kim loại, và khi đó được gọi là các silicat kim loại. Một ví dụ quan trọng về silicat kim loại như vậy là zeolit.

Zeolit là silicat dạng tinh thể, ví dụ nhôm-silicat, trong đó liên kết ba chiều của khối tứ diện silicat (SiO_4) và các đơn vị cấu trúc khác (ví dụ khối tứ diện AlO_4) làm tạo ra các cấu trúc đều có các khoang rỗng và các lỗ. Có các loại zeolit khác nhau, chúng được đặt tên theo kiểu cấu trúc của chúng. Thông tin chung về các zeolit, cụ thể là các dạng cấu trúc tinh thể của các zeolit đã biết, có thể tìm thấy trong ấn phẩm: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, chương "Zeolites", được xuất bản trực tuyến ngày 15/04/2012, DOI: 10.1002/14356007.a28_475.pub2.

Do cấu trúc xốp độc đáo của chúng, các zeolit có thể có các tính chất xúc tác đáng chú ý và có thể được sử dụng, ví dụ, làm các chất xúc tác oxy hoá.

Các zeolit nhân tạo thường được điều chế bằng cách tổng hợp thủy nhiệt với sự có mặt của các chất định khung tạo cấu trúc lỗ. Ví dụ, CN 101348263 A đã bộc lộ quy trình điều chế các zeolit có tỷ lệ Si/Al nằm trong khoảng từ 50 đến 5000 và cỡ hạt nằm trong khoảng từ 30 đến 200 μm , quy trình này bao gồm các bước xử lý sau: (1) tạo ra hỗn hợp phản ứng chứa các nguồn silic và các nguồn nhôm và hydroxit kim loại; (2) phản ứng thủy phân; (3) sau đó sấy phun hỗn hợp để tạo ra các vi hạt hình cầu silicat nhôm; (4) phản ứng thủy nhiệt các vi hạt hình cầu được điều chế trước đó với sự có mặt của nước và amin hữu cơ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 160 đến 200°C và kết tinh zeolit được tạo ra; và (5) rửa, (6) làm khô và (7) nung chúng ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 350 đến 800°C.

US 4410501 A bộc lộ quy trình điều chế titan silicalit. Titan silicalit được điều chế bằng cách (1) tạo ra gel tổng hợp xuất phát từ hợp chất silic dễ thủy phân, ví dụ tetraetyl

orthosilicat, và hợp chất titan dễ thủy phân với sự có mặt của tetra-n-propylamoni hydroxit ở nhiệt độ 175°C, (2) sau đó tổng hợp thủy nhiệt, thủy phân và kết tinh hỗn hợp phản ứng này. Sau khi kết thúc quá trình kết tinh, các tinh thể (3) được loại ra bằng cách lọc, (4) được rửa, (5) được làm khô và cuối cùng (6) được nung ở nhiệt độ 550°C trong thời gian 6 giờ.

EP 814058 A1 bộc lộ quy trình điều chế các zeolit khác nhau từ hỗn hợp kim loại-silic oxit sinh nhiệt tương ứng. Các hỗn hợp oxit kim loại-silic này thu được bằng cách (1) tổng hợp thủy nhiệt ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100 đến 220°C với sự có mặt của chất định khung được chọn từ amin, hợp chất amoni và hydroxit kim loại kiềm/kim loại kiềm thổ, tiếp đó là (2) lọc, (3) rửa bằng nước và (4) nung, ví dụ ở nhiệt độ 550°C trong thời gian 4 giờ. Theo một phương án cụ thể, bằng cách sấy phun, hỗn hợp oxit dạng hạt chứa chất định khung được tạo ra trước đó được điều chế, chất này sau đó được tổng hợp thủy nhiệt, được lọc, rửa và nung.

CN1482062 bộc lộ quy trình điều chế titan silicalit-1, trong đó silicagel rắn được cho phản ứng thủy nhiệt với nguồn titan vô cơ. Quy trình này bao gồm các bước sau: (1) tẩm silicagel rắn với $Ti(SO_4)_2$, (2) nung, (3) tổng hợp thủy nhiệt silicagel với $Ti(SO_4)_2$ + TPAOH + nước, (4) lọc, (5) rửa, (6) làm khô, (7) nung.

Tất cả các quy trình nêu trên đều là các quy trình bao gồm nhiều bước tốn nhiều thời gian. Cụ thể hơn, cần có bước lọc và rửa zeolit thu được để loại bỏ các tạp chất sinh ra từ các chất đồng phản ứng hoặc các chất phản ứng chưa phản ứng, v.v.. Điều này làm phát sinh một lượng nước thải đáng kể, thường chứa các chất có hại cho sinh vật thủy sinh và khó xử lý, như các muối tetraalkylamoni. Do đó, rất mong muốn phát triển quy trình mà, trước hết là có số bước xử lý ít hơn so với quy trình thông thường, và sau là giải quyết vấn đề xử lý chất thải của quy trình sản xuất.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế nhằm giải quyết các vấn đề nêu trên bằng cách đề xuất quy trình điều chế silicat kim loại tinh thể xốp ở dạng bột, bao gồm các bước sau:

a) tổng hợp thủy nhiệt trong hỗn hợp nước chứa thành phần (A) ít nhất một nguồn silic, thành phần (B) ít nhất một nguồn kim loại và thành phần (C) ít nhất một chất

khoáng hóa để thu được sản phẩm phản ứng là huyền phù nước chứa silicat kim loại tinh thể xốp; và

b) nung sản phẩm phản ứng này, khác biệt ở chỗ:

việc nung được thực hiện bằng phương pháp nhiệt phân phun lửa ở nhiệt độ đốt cháy đoạn nhiệt nằm trong khoảng 450-2200°C, trong đó huyền phù này có hàm lượng chất rắn $\leq 70\%$ khối lượng mà thu được ở bước a) được phun vào ngọn lửa được tạo ra bằng cách đốt cháy nhiên liệu với sự có mặt của oxy để tạo ra silicat kim loại tinh thể xốp ở dạng bột.

Điều bất ngờ là cấu trúc của silicat kim loại được điều chế ở bước a) của quy trình theo sáng chế được bảo toàn trong khi xử lý nhiệt ở nhiệt độ tương đối cao ở bước b); điều này đặc biệt đúng với cấu trúc xốp của zeolit. Cấu trúc xốp có trật tự, ví dụ zeolit, được biết là bị phá hủy ở nhiệt độ cao. ví dụ, theo Advanced Materials Research Vol. 287-290, 2011, p. 317-321, thì titan silicalit-1 trải qua các thay đổi cấu trúc không thể đảo ngược ngay cả ở nhiệt độ 650°C mà có thể tác động bất lợi đến tính chất xúc tác của các vật liệu như vậy.

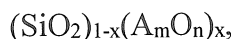
Silicat kim loại tinh thể xốp ở dạng bột có thể thu được bằng quy trình theo sáng chế, tốt hơn là có cấu trúc zeolit.

Zeolit là tinh thể silicat, ví dụ nhôm-silicat, trong đó liên kết ba chiều của khối tứ diện silicat (SiO_4^-) và các đơn vị cấu trúc khác (ví dụ khối tứ diện AlO_4^-) qua nguyên tử oxy dẫn đến các cấu trúc đều có các khoang rỗng và các lỗ. Có các loại zeolit khác nhau, chúng được đặt tên theo kiểu cấu trúc của chúng. Thông tin chung về các zeolit, cụ thể là các dạng cấu trúc tinh thể của các zeolit đã biết, có thể tìm thấy trong Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, chương "Zeolites", được xuất bản trực tuyến vào ngày 15.04.2012, DOI: 10.1002/14356007.a28_475.pub2.

Silicat kim loại tinh thể xốp ở dạng bột có thể thu được bằng quy trình theo sáng chế, tốt hơn là có cấu trúc zeolit với cấu trúc tinh thể thuộc loại LTA, MFI, FAU, MOR, MEL hoặc MWW. Tốt nhất là, các silicat kim loại này có cấu trúc tinh thể thuộc loại MFI và MEL. Loại cấu trúc tinh thể tương ứng có thể được xác định bằng cách phân tích cấu trúc bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD). Loại cấu trúc đối với các vật liệu có các lỗ xốp nhỏ và vừa được đặt ra bởi Hiệp hội Zeolite quốc tế (the International Zeolite Association) (IZA, www.iza-online.org).

Silicat kim loại tinh thể xốp ở dạng bột dễ bị ảnh hưởng bởi quy trình theo sáng chế, tốt hơn là có các lỗ nhỏ và vừa. Theo định nghĩa của IUPAC, các lỗ nhỏ được hiểu là các lỗ có đường kính nhỏ hơn 2 nm, và các lỗ vừa là các lỗ có đường kính nằm trong khoảng từ 2 đến 50 nm.

Thành phần chung của silicat kim loại tinh thể xốp ở dạng bột thường là:



A là kim loại có hóa trị p từ nhóm bao gồm Ti, Al, Zr, Fe, Sn, Ge, In và B; m và n là số lượng các nguyên tử, trong đó $m \times p = 2n$; x là số nằm trong khoảng từ 0,0001 đến 0,25, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,001 đến 0,2 và cụ thể là nằm trong khoảng từ 0,005 đến 0,1. Trong trường hợp có nhiều kim loại A khác nhau, x liên quan một cách tương xứng với tổng số của tất cả các oxit kim loại. Tốt hơn, nếu A là các nguyên tố titan (Ti), nhôm (Al), zircon (Zr), sắt (Fe), thiếc (Sn) và bo (B), Ge (germani), In (indì), tốt hơn là titan (Ti).

Silicat kim loại tinh thể xốp ở dạng bột có thể thu được bằng quy trình theo sáng chế, có thể tốt hơn là titan silicat, bo silicat, zircon silicat, silicat nhôm hoặc sắt silicat. Tốt hơn là, titan silicat, cụ thể là titan silicalit-1 (cấu trúc MFI) hoặc titan silicalit-2 (cấu trúc MEL).

Về nguyên tắc, nguồn silic được sử dụng trong quy trình theo sáng chế có thể là hợp chất bất kỳ mà chứa silic đioxit hoặc hỗn hợp oxit chứa silic, hoặc có thể được thu được từ quá trình oxy hoá hoặc phân hủy bằng nhiệt và/thủy phân. Tuy nhiên, tốt hơn là các hợp chất mà chứa silic đioxit vô định hình hoặc hỗn hợp oxit chứa silic vô định hình, hoặc có thể thu được từ quá trình oxy hoá hoặc phân hủy bằng nhiệt và/thủy phân. Nguồn silic như vậy có thể, ví dụ, được chọn từ nhóm bao gồm silic đioxit sinh nhiệt, silic đioxit kết tủa, silic đioxit được tạo ra bởi quá trình tạo sol-gel và hỗn hợp của chúng.

Silic đioxit sinh nhiệt, còn được gọi là silic oxit bốc khói, được điều chế bằng phương pháp thủy phân ngọn lửa hoặc oxy hoá ngọn lửa. Điều này bao gồm quá trình oxy hoá hoặc thủy phân các nguyên liệu ban đầu để thủy phân hoặc để oxy hóa, nói chung trong ngọn lửa hydro/oxy. Các nguyên liệu ban đầu mà có thể được sử dụng đối với các phương pháp sinh nhiệt bao gồm các chất hữu cơ và vô cơ. Silic tetraclorea là đặc biệt thích hợp. Silic oxit ưa nước thu được như vậy là vô định hình. Các silic oxit bốc khói nói chung ở dạng kết tập. Thuật ngữ “kết tập” được hiểu là những gì mà được gọi là các hạt

sơ cấp tạo thành lúc đầu trong khi tạo ra cho phép tạo ra sự liên kết chặt chẽ trong quy trình phản ứng tiếp theo để tạo ra mạng ba chiều. Các hạt sơ cấp này về cơ bản không có lỗ và có các nhóm hydroxyl tự do trên bề mặt của chúng.

Silic đioxit được điều chế bằng cách kết tủa (silic oxit kết tủa) tạo ra, ví dụ, trong phản ứng của các dung dịch thủy tinh lỏng (natri silicat) với các axit vô cơ.

Quá trình tạo sol-gel là quy trình điều chế chất vô cơ phi kim hoặc polyme lai từ các dung dịch phân tán dạng keo, được gọi là các sol.

Nguyên liệu ban đầu để tổng hợp sol thường là alkoxit của kim loại hoặc silic. Quá trình thủy phân các nguyên liệu ban đầu như vậy và quá trình ngưng tụ giữa các gốc phản ứng mà tạo ra các phản ứng cơ bản thiết yếu trong quá trình tạo sol-gel. Cụ thể, các nguồn silic thích hợp đối với các quy trình tạo sol-gel là the tetraalkyl orthosilicat, trong đó tốt hơn là alkyl được chọn từ nhóm bao gồm metyl, etyl, propyl và butyl. Tetraalkyl orthosilicat được ưu tiên nhất là tetraethyl orthosilicat.

Nguồn kim loại được sử dụng trong quy trình theo sáng chế có thể là hợp chất bất kỳ mà chứa oxit kim loại hoặc hỗn hợp oxit chứa kim loại, hoặc có thể tạo ra oxit kim loại tương ứng hoặc hỗn hợp oxit thu được từ quá trình oxy hoá hoặc phân hủy bằng nhiệt và/thủy phân. Các nguồn kim loại được sử dụng trong sáng chế là các nguồn của các nguyên tố titan (Ti), nhôm (Al), zircon (Zr), sắt (Fe), thiếc (Sn), germani (Ge), indi (In) và bo (B), tốt hơn là titan.

Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ dễ dàng chọn được các nguồn thích hợp đối với silic và kim loại. Về nguyên tắc, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ chọn trong số các tổ hợp sau: a) nguồn silic và nguồn kim loại ở dạng lỏng, b) nguồn silic ở dạng rắn và nguồn kim loại ở dạng lỏng, c) nguồn silic và nguồn kim loại cùng trong một chất.

Mô tả chi tiết sáng chế

Trong bản mô tả này, thuật ngữ “ở dạng lỏng” được dùng để chỉ nguồn silic và/hoặc nguồn kim loại dưới dạng chất lỏng hoặc dung dịch.

Các nguồn silic ở dạng rắn có thể, ví dụ, được chọn từ nhóm bao gồm silic đioxit sinh nhiệt, silic đioxit kết tủa, silic đioxit được tạo ra bởi quá trình tạo sol-gel và hỗn hợp

của chúng. Tốt hơn là, silic đioxit có độ tinh khiết cao được điều chế bằng cách kết tủa hoặc bằng silic đioxit sinh nhiệt.

Silic đioxit có độ tinh khiết cao được điều chế bằng cách kết tủa là silic đioxit được điều chế bằng cách kết tủa và có hàm lượng:

- a. nhôm với lượng không quá 1ppm
- b. bo với lượng không quá 0,1ppm
- c. canxi với lượng không quá 0,3ppm
- d. sắt với lượng không quá 0,6ppm
- e. niken với lượng không quá 0,5ppm
- f. phospho với lượng không quá 0,1ppm
- g. titan với lượng không quá 1ppm
- h. kẽm với lượng không quá 0,3ppm,

trong đó tổng số lượng của các nguyên tố nêu trên và cả natri lẫn kali nhỏ hơn 5ppm. Silic đioxit có độ tinh khiết cao như vậy có thể được điều chế bằng quy trình đã được bộc lộ trong WO 2010/037702. Nội dung của WO 2010/037702 được đưa vào trong bản mô tả này bằng cách viện dẫn.

Nguồn silic và nguồn kim loại có thể có mặt cùng trong một chất theo các cách khác nhau. ví dụ về các chất như vậy là hỗn hợp kim loại-silic oxit, silic đioxit pha lẫn oxit kim loại, silic đioxit được thấm kim loại, silicat kim loại, tetraalkyl orthosilicat pha lẫn kim loại và hỗn hợp của chúng. Tốt hơn là, các chất thuộc loại này ở dạng vô định hình. Tốt hơn là, chất như vậy là silic đioxit vô định hình pha lẫn oxit kim loại, silic đioxit vô định hình thấm kim loại, hoặc hỗn hợp kim loại-silic oxit vô định hình.

Thuật ngữ "hỗn hợp kim loại-silic oxit" chứa, ngoài SiO_2 , một hoặc nhiều oxit kim loại, tốt hơn là từ được chọn từ nhóm bao gồm GeO_2 , In_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , B_2O_3 , SnO_2 , ZrO_2 hoặc Fe_2O_3 . Hỗn hợp kim loại-silic oxit có thể được điều chế bằng phương pháp thích hợp bất kỳ, ví dụ phương pháp nhiệt phân ngọn lửa, phương pháp đồng kết tủa, phương pháp tạo sol-gel. Hỗn hợp kim loại-silic oxit là đã biết, ví dụ, từ EP0814058 hoặc DE102007049742.

"Silic đioxit pha lẫn oxit kim loại" có thể được điều chế bằng phương pháp đã biết bất kỳ, ví dụ bằng phương pháp nhiệt phân ngọn lửa hoặc các phương pháp thấm và sau đó nung.

"Silic đioxit được thấm kim loại" có thể được điều chế bằng phương pháp thấm đã biết bất kỳ, ví dụ bằng phương pháp "làm ẩm khởi đầu".

Theo phương án được ưu tiên của quy trình theo sáng chế, ở bước a), thành phần (A) và thành phần (B) cùng có mặt trong một chất và chất này được chọn từ nhóm bao gồm hỗn hợp kim loại-silic oxit vô định hình, silic đioxit vô định hình pha lẫn oxit kim loại, silic đioxit vô định hình tấm kim loại, silicat kim loại, tetraalkyl orthosilicat pha lẫn kim loại và hỗn hợp của chúng. Tốt hơn nữa là, thành phần (A) là silic đioxit vô định hình pha lẫn oxit kim loại, silic đioxit vô định hình tấm kim loại, hoặc hỗn hợp kim loại-silic oxit vô định hình.

Theo phương án được ưu tiên tiếp theo của quy trình theo sáng chế, ở bước a), thành phần (A) ở dạng rắn và thành phần (B) ở dạng lỏng. Tốt hơn nữa là, thành phần (A) được chọn từ nhóm bao gồm silic đioxit sinh nhiệt, silic đioxit kết tủa, silic đioxit được tạo ra bởi quá trình tạo sol-gel và hỗn hợp của chúng. Tốt nhất là, thành phần (A) là silic đioxit có độ tinh khiết cao được điều chế bằng cách kết tủa hoặc bằng silic đioxit sinh nhiệt.

Phương pháp tổng hợp thủy nhiệt đối với silicat kim loại tinh thể xốp ở dạng bột là đã biết trong lĩnh vực này. Nó được áp dụng để tổng hợp thủy nhiệt zeolit, cụ thể là các silicat kim loại. Do đó, về nguyên tắc, bước a) của quy trình theo sáng chế không bị giới hạn ở các thông số cụ thể. Thực vậy, tất cả các chất phản ứng và các thông số mà đều đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này để tổng hợp thủy nhiệt silicat kim loại tinh thể xốp đều là thích hợp để sử dụng trong sáng chế.

Ở bước a) của quy trình theo sáng chế, bằng cách tổng hợp thủy nhiệt trong hỗn hợp nước chứa thành phần (A) ít nhất một nguồn silic, thành phần (B) ít nhất một nguồn kim loại và thành phần (C) ít nhất một chất khoáng hóa, huyền phù nước chứa silicat kim loại tinh thể xốp thu được dưới dạng sản phẩm phản ứng. Tổng hợp thủy nhiệt, còn được gọi là phát triển tinh thể thủy nhiệt, là sự kết tinh từ các hỗn hợp nước ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100°C đến khoảng 300°C và áp suất nâng cao đến khoảng 100 ba. Điều này có nghĩa là sự phát triển từ các hỗn hợp nước là có thể sử dụng đối với các chất mà thường là ít tan. Tốt hơn là, bước a) của quy trình theo sáng chế được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100 đến 250°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 100 đến 200°C, dưới áp suất tự sinh được tạo ra trong thiết bị phản ứng chịu áp, ví dụ nồi hấp. Áp suất

được thiết lập trong quá trình tổng hợp thủy nhiệt ở bước a) của quy trình theo sáng chế có thể nằm trong khoảng từ 1,05 đến 50 ba. Tốt hơn là, áp suất nằm trong khoảng từ 1,5 đến 30 ba; tốt hơn nữa là, áp suất nằm trong khoảng từ 2 đến 20 ba.

Trong các điều kiện nêu trên của quy trình theo sáng chế, trong quá trình thực hiện bước a) của quy trình theo sáng chế thường là ít hơn 12 giờ. Tốt hơn là, thời gian thực hiện bước a) nằm trong khoảng từ 0,1 đến 6 giờ; tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 4 giờ.

Chất khoáng hóa được sử dụng trong hầu hết các trường hợp là HF hoặc bazơ hữu cơ hoặc vô cơ, như hydroxit amoni bậc bốn, ví dụ tetrapropylamoni hydroxit, hoặc hydroxit vô cơ như natri hydroxit, kali hydroxit, amoni hydroxit hoặc canxi hydroxit. Chúng có thể được dùng để hòa tan tốt hơn các nguồn silic và các nguồn kim loại và mang lại việc đạt được độ pH lý tưởng để tạo ra tinh thể. Hơn nữa, cũng có thể sử dụng các hợp chất mà có thể tạo ra các phức chất với các nguồn kim loại và các nguồn silic làm chất khoáng hóa. Tổng hợp thủy nhiệt thường được thực hiện trong a môi trường bazơ ở độ pH vượt quá 7. Tốt hơn là, độ pH nằm trong khoảng từ 8 đến 14; tốt hơn nữa là, độ pH nằm trong khoảng từ 9 đến 13.

Để thực hiện tối ưu bước a) của quy trình theo sáng chế, hỗn hợp nước có thể còn chứa các mầm kết tinh thích hợp. Các mầm kết tinh thuộc loại này là đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Trong quy trình theo sáng chế, hỗn hợp nước ở bước a) có thể còn chứa chất định khung được chọn từ nhóm bao gồm amin, hợp chất amoni bậc bốn, rượu và hỗn hợp của chúng. Cát làm mẫu là hợp chất mà, bằng cách kết hợp vào mạng tinh thể của sản phẩm trong khi tổng hợp thủy nhiệt, sẽ xác định nên cấu trúc tinh thể của silicat kim loại được tạo thành. ví dụ về các amin thích hợp là: tri(n-propyl)amin, di(n-propyl)amin, n-propylamin, di(n-butyl)amin, etylendi-amin, propanolamin, etanolamin, quinuclidin và các dẫn xuất được thế của chúng, amoniac, muối amoni, morpholin, 1,5-di-aminopentan, 1,6-di-aminohexan, dipropylentriamin, dihexametylentriamin, trietylentetramin, dietylentriamin, 1-alkyl-4-azobicyclo[2.2.2]octan 4-oxit halogenua. ví dụ về các rượu thích hợp là: glyxerol, hexandi-ol, pentandi-ol.

Tốt hơn là, sử dụng các hợp chất tetraalkylamoni như tetraalkylamoni hydroxit, cụ thể là tetra-n-propylamoni hydroxit (TPAOH), ví dụ, để điều chế titan silicalit-1 (cấu trúc MFI), tetra-n-butylamoni hydroxit, ví dụ để điều chế titan silicalit-2 (cấu trúc MEL) và tetraethylamoni hydroxit. Tốt hơn là, các hợp chất amoni bậc bốn được sử dụng dưới dạng dung dịch nước.

Về nguyên tắc, tỷ lệ mol giữa lượng chất định khung được sử dụng ở bước a) của quy trình theo sáng chế và lượng silic được sử dụng là không bị giới hạn. Tốt hơn là, $0,12 \leq \text{mol chất định khung/mol silic} < 0,20$.

Thuật ngữ "nhiệt phân phun lửa" là đã biết rõ đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này và đề cập đến quy trình để chuyển hóa oxy hóa bằng nhiệt nguyên liệu thô lỏng được phân bố đều trong dòng khí bằng cách phun hoặc huyền phù trong ngọn lửa được tạo ra bằng cách đốt cháy nhiên liệu với sự có mặt của oxy. Phương pháp nhiệt phân phun lửa là phương pháp được thiết lập để điều chế các oxit kim loại, được mô tả, ví dụ, trong WO 2017/001366 A1 và US 2002/0041963 A1. ví dụ, WO 2017/001366 A1 bộc lộ quy trình thuộc loại này để điều chế bột oxit kim loại bằng phương pháp nhiệt phân phun lửa, trong đó khí dung chứa siloxan được đưa trực tiếp vào ngọn lửa trong thiết bị phản ứng, trong đó nó được chuyển hóa thành silic đioxit.

Ví dụ về nhiên liệu được sử dụng ở bước b) của quy trình theo sáng chế bao gồm hydro, metan, etan, propan, butan, khí tự nhiên và hỗn hợp của chúng. Tốt hơn là, chúng được cung cấp ở trạng thái khí cho thiết bị phản ứng thích hợp để thực hiện bước b).

Oxy có thể được cấp dưới dạng khí chứa oxy bất kỳ. Tốt hơn là, sử dụng không khí.

Nhiệt độ đốt cháy đoạn nhiệt là thông số chuẩn trong lĩnh vực chuyên môn để xác định đặc điểm của quá trình đốt cháy ít nhất một nhiên liệu và chất oxy hóa, trạng thái của nó là đã biết trước khi bắt đầu quá trình đốt cháy. Do đó, nhiệt độ đốt cháy đoạn nhiệt, ví dụ trong thiết bị phản ứng tương ứng, có thể được tính toán theo cách đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này từ các thông số của quy trình đã biết như nhiệt độ đun nóng sơ bộ, tốc độ dòng chất.

Nhiệt độ đốt cháy đoạn nhiệt trong khi thực hiện bước b) của quy trình theo sáng chế nằm trong khoảng từ 450 đến 2200°C. Nhiệt độ đốt cháy đoạn nhiệt tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 450 đến 1600°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 500 đến

1400°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 500 đến 1200°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 550 đến 1000°C, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 600 đến 900°C.

Theo vị trí đo chúng, nhiệt độ thực sự được tạo ra trong ngọn lửa thay đổi trong khoảng tương đối rộng, ví dụ, ở bước b) của quy trình theo sáng chế, nhiệt độ được đo dưới vị trí cháy 1,5 m có thể ít nhất là 300°C; tốt hơn là, nhiệt độ dưới vị trí cháy 1,5 m nằm trong khoảng từ 400 đến 800°C.

Thời gian lưu trung bình của huyền phù thu được ở bước a) trong thiết bị phản ứng để thực hiện bước b) có thể nằm trong khoảng từ 1 mili giây đến 100 giây. Tốt hơn là, thời gian lưu trung bình nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10 giây; tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 5 giây. Việc tính toán thời gian lưu trung bình nêu trên trong thiết bị phản ứng ($\langle t \rangle$, [s]) được thực hiện bằng cách sử dụng tổng thể tích của khí cấp cho thiết bị phản ứng cho một đơn vị thời gian (V_t , [m³/s (STP)]) và thiết bị phản ứng thể tích (V_R , [m³]).

$$\langle t \rangle = V_R / V_t$$

Nhiệt độ và thời gian lưu trung bình nêu trên ở bước b) của quy trình theo sáng chế tốt hơn là được chọn sao cho quá trình phân hủy oxy hóa của chất định khung hữu cơ xảy ra ở bước này, nhưng cấu trúc xốp của sản phẩm thu được không bị hỏng bởi nhiệt độ quá cao. Do vậy, nếu nhiệt độ ngọn lửa tương đối cao mà trong trường hợp việc thực hiện kéo dài, có thể dẫn đến các thay đổi không thể đảo ngược về cấu trúc xốp của silicat kim loại được thiết lập, thì có lợi nếu chọn thời gian lưu tương đối ngắn trong ngọn lửa.

Hàm lượng các chất rắn w_{FT} (% khối lượng) trong huyền phù nước thu được ở bước a) có thể được tính toán từ tổng khối lượng của huyền phù này (M_S) và khối lượng của nước trong huyền phù này (M_{H_2O}):

$$w_{FT} = (M_S - M_{H_2O}) / M_S * 100\%$$

Hàm lượng các chất rắn trong huyền phù thu được ở bước a) là $\leq 70\%$ khối lượng. Tốt hơn là, hàm lượng các chất rắn nằm trong khoảng từ 10% đến 70% khối lượng; tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 10% đến 60% khối lượng; tốt nhất là nằm trong khoảng từ 20% đến 50% khối lượng. Hàm lượng chất rắn cao hơn 70% khối lượng sẽ gây ra những khó khăn về kỹ thuật trong việc phun và nhiệt phân phun lửa ở bước b) của quy trình theo sáng chế, trong khi hàm lượng chất rắn thấp hơn 10% khối lượng sẽ tác động

bất lợi đến tính khả thi về mặt kinh tế của quy trình do lượng nước cần được làm bay hơi quá lớn. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này nhận biết được các phương pháp điều chỉnh hàm lượng các chất rắn; ví dụ, các chất phản ứng có thể được sử dụng với nồng độ thích hợp hoặc huyền phù có thể được pha loãng một cách tương ứng.

Đường kính hạt trung bình (d₅₀) của các hạt silicat kim loại trong huyền phù nước mà thu được ở bước a) của quy trình theo sáng chế tốt hơn là nhỏ hơn 500 nm và tốt hơn nữa là nhỏ hơn 400 nm. Đường kính hạt trung bình của các hạt silicat kim loại có thể được xác định, ví dụ, bằng phương pháp tán xạ ánh sáng laze động lực (DLS).

Tổn hao do cháy (tính theo % khối lượng) được xác định bằng DIN 18128:2002-12 là tỷ lệ phần trăm của các chất hữu cơ trong mẫu. Việc đốt thành tro làm loại bỏ thành phần hữu cơ trong mẫu; ví dụ, cacbon có mặt bị oxy hóa và thoát ra dưới dạng cacbon đioxit. Tổn hao do cháy theo DIN 18128:2002-12 của silicat kim loại tinh thể xốp ở dạng bột thu được bằng quy trình theo sáng chế tốt hơn là nhỏ hơn 5% khối lượng, tốt hơn nữa là nhỏ hơn 3% khối lượng, tốt nhất là nhỏ hơn 2% khối lượng.

Nếu chất định khung được sử dụng, tốt hơn là ít nhất quá trình phân hủy bằng nhiệt và/hoặc oxy hóa một phần của chất định khung xảy ra ở bước b) của quy trình theo sáng chế. Tốt hơn nữa là, chất định khung được sử dụng bị phân hủy ở đây đến mức hơn 70% khối lượng, tốt nhất là đến mức hơn 90% khối lượng.

Silicat kim loại tinh thể xốp ở dạng bột thu được bằng quy trình theo sáng chế có thể có diện tích bề mặt riêng $\geq 20 \text{ m}^2/\text{g}$, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 30 đến $800 \text{ m}^2/\text{g}$, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 50 đến $700 \text{ m}^2/\text{g}$, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 70 đến $600 \text{ m}^2/\text{g}$. Diện tích bề mặt riêng, còn được gọi đơn giản là diện tích bề mặt BET, được xác định theo DIN 9277:2014 bằng cách hấp phụ nitơ theo phương pháp Brunauer-Emmett-Teller.

Thể tích lỗ nitơ tích tụ được giải hấp được tính toán theo phương pháp BJH (BARRETT, JOYNER and HALENDA, *Journal of the American Chemical Society*, 73:373–380, 1951)

Quy trình theo sáng chế tạo ra silicat kim loại tinh thể xốp ở dạng bột. Để sử dụng chúng làm chất xúc tác oxy hóa, chúng có thể được chuyển hóa, nếu muốn, thành dạng thích hợp đối với việc sử dụng, ví dụ vi hạt, hạt cầu, viên nén, viên hình trụ đặc, viên hình

trụ rỗng hoặc viên dạng tổ ong, bằng các quy trình đã biết để tạo hình các chất xúc tác dạng bột, ví dụ, nén ép, tạo hạt, sấy phun, tạo hạt bằng cách phun hoặc ép đùn.

Theo phương án tiếp theo của quy trình theo sáng chế, sau bước b) là bước tạo hình c), bao gồm các công đoạn:

- (1) bổ sung nước để thu được huyền phù nước chứa silicat kim loại tinh thể xốp,
- (2) trộn huyền phù thu được từ bước (1) với chất trợ tạo hạt,
- (3) nén ép, tạo hạt, sấy phun, tạo hạt bằng cách phun hoặc ép đùn để thu được silicat kim loại tinh thể xốp dưới dạng vi hạt, hạt cầu, viên nén, viên hình trụ đặc, viên hình trụ rỗng hoặc viên dạng tổ ong.

Cỡ hạt của các vật thể đã được tạo hình như vậy tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10 mm.

Đối với việc trộn và tạo hình, có thể sử dụng tất cả các thiết bị và các quy trình trộn và tạo hình đã biết, và có thể sử dụng tất cả chất trợ tạo hạt tiêu chuẩn. Các thiết bị tạo hình đã biết thuộc loại này đã được mô tả, ví dụ, trong ấn phẩm: Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry], biên soạn lần thứ 4, tập 2, trang 295 ff., 1972. Tốt hơn là, sử dụng thiết bị ép đùn một và hai trục vít hoặc máy ép đùn. Theo sáng chế, có thể tạo ra nhiều hình dạng đã biết, ví dụ viên hình trụ đặc, viên hình trụ rỗng, hình sao v.v.. Tuy nhiên, cũng có thể tạo ra viên dạng tổ ong.

Huyền phù nước thu được ở bước a) của quy trình theo sáng chế được phun trong khi thực hiện bước b), tức là được phân bố đều trong khí bao quanh, và do vậy tạo ra khí dung, hỗn hợp ba pha rắn/lỏng/khí bao gồm khí với các giọt nhỏ chất lỏng được phân bố đều ở đó, mà về phần mình chứa các hạt chất rắn. Khí này được sử dụng để phun huyền phù nước có thể chứa oxy và/hoặc ít nhất một trong số các nhiên liệu nêu trên và/hoặc ít nhất một khí trơ, ví dụ nitơ. Đối với việc phun, tốt hơn là sử dụng N_2 , H_2 hoặc không khí, tốt hơn là không khí.

Khí dung được tạo ra ở bước a) trong khi phun huyền phù nước tốt hơn là bao gồm các giọt nhỏ chất lỏng có đường kính giọt trung bình không quá 2 mm, tốt hơn nữa là không quá 1 mm, tốt nhất là không quá 0,5 mm. Cỡ hạt trung bình như vậy của các giọt nhỏ chất lỏng trong khí dung có thể được tính toán, ví dụ, bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này và thu được từ kích thước của các thiết bị được sử dụng, tốc độ chảy tương ứng, các tính chất của chất lỏng và chất khí, và các thông số khác. Theo

cách khác, cỡ hạt trung bình của khí dung được tạo ra ở bước a) có thể được đo trực tiếp bằng phương pháp nhiễu xạ laze. Mức độ phân bố cỡ hạt của giọt được đo thu được được sử dụng để xác định d_{50} trung bình, mà phản ánh cỡ giọt không vượt quá 50% tất cả các hạt, làm cỡ hạt trung bình.

Việc phun huyền phù nước mà xảy ra ở bước b) của quy trình theo sáng chế có thể đạt được bằng các thiết bị và các công cụ khác nhau mà đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này đối với mục đích này. ví dụ, ở đây có thể sử dụng thiết bị phun mù dạng đĩa, thiết bị phun mù quay, thiết bị phun mù siêu âm, các thiết bị phun một pha, hai pha hoặc nhiều pha, và khác nhau với phun các hệ thống phun khác nhau hoặc các hệ thống tương tự. Tốt hơn là, huyền phù nước ở bước b) của quy trình theo sáng chế được phun vào ngọn lửa qua ít nhất một vòi phun.

Oxy được sử dụng ở bước b) của quy trình theo sáng chế có thể được cấp vào thiết bị phản ứng nhiệt phân phun lửa ở nhiều vị trí. ví dụ, huyền phù được sử dụng có thể được phun vào dòng khí thứ nhất chứa không khí, trong khi phần lớn không khí (không khí sơ cấp) được cung cấp cho ngọn lửa dưới dạng dòng khí thứ hai song song với hướng chảy của huyền phù phun được cung cấp, và dòng khí thứ ba (không khí thứ cấp) có thể được cấp theo phương tiếp tuyến (vuông góc với hướng chảy của huyền phù phun được cung cấp), ví dụ để tránh sự lắng phủ của nguyên liệu. Tương tự, có thể có lợi nếu cung cấp nhiên liệu cho thiết bị phản ứng ở nhiều vị trí, ví dụ dòng chính (dòng nhiên liệu sơ cấp) cùng với dòng không khí sơ cấp và dòng thứ cấp (dòng nhiên liệu thứ cấp, nhiên liệu bên ngoài), ví dụ để làm ổn định ngọn lửa được tạo ra.

Cụ thể, có lợi khi thực hiện bước b) của quy trình theo sáng chế, lượng của oxy là dư so với tổng lượng của tất cả các thành phần dễ cháy của hỗn hợp phản ứng. Hỗn hợp phản ứng này được hiểu là huyền phù được chuyển hóa ở bước b) cùng với các thành phần khí được sử dụng ở bước b). Các thành phần dễ cháy của hỗn hợp phản ứng này bao gồm, ví dụ, nhiên liệu và các chất định khung được sử dụng. Chỉ số λ (lambda) là thương số giữa lượng oxy có mặt trong hỗn hợp phản ứng và lượng oxy cần thiết để đốt cháy hoàn toàn tất cả các thành phần dễ cháy của hỗn hợp phản ứng, tính theo mol/giờ. Tốt hơn là, λ được thiết lập ở mức nằm trong khoảng từ 1 đến 10; tốt hơn nữa là, λ nằm trong khoảng từ 2 đến 6 được chọn.

Oxy và nhiên liệu được sử dụng để thực hiện bước b) của quy trình theo sáng chế có thể được đưa vào ở dạng đã được gia nhiệt sơ bộ. Nhiệt độ thích hợp nằm trong khoảng từ 50 đến 400°C. Huyền phù được tạo ra ở bước a) của quy trình theo sáng chế cũng có thể được đưa vào ngọn lửa đã được gia nhiệt sơ bộ đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 đến 300°C. Tốt hơn nữa là, huyền phù này có thể được sử dụng ở bước b) một cách trực tiếp sau khi tạo ra ở bước a) mà không cần làm nguội.

Tỷ lệ tổng thể tích khí được sử dụng ở bước b) tính theo mét khối chuẩn trên lượng huyền phù nước được sử dụng tính theo kg tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 100 m³ (STP)/kg, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 50 m³ (STP)/kg, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 1 đến 10 m³ (STP)/kg.

Bằng quy trình theo sáng chế, tốt hơn nữa là có thể thu được zeolit chứa titan thuộc loại titan silicalit-1 và titan silicalit-2, mà có thể được sử dụng làm các chất xúc tác trong các phản ứng oxy hóa với hydro peroxit. Cụ thể hơn, có thể sử dụng các zeolit chứa titan như vậy làm các chất xúc tác trong quá trình epoxy hóa olefin bằng dung dịch nước hydro peroxit.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1: Điều chế huyền phù thô bằng cách tổng hợp thủy nhiệt

Việc tổng hợp zeolit titan silicalit-1 (TS-1; kiểu cấu trúc MFI) được thực hiện trong thiết bị phản ứng chịu áp có thể tích 3 m³ và theo phương pháp tương ứng từ ví dụ 1 của patent châu Âu số EP 0814058 B1. Nguồn silic được sử dụng là vô định hình, silic đioxit có độ tinh khiết cao (nhà sản xuất: Evonik Industries), và nguồn titan được sử dụng là dung dịch nước titan-tetrapropylamoni hydroxit (dung dịch Ti-TPA) có hàm lượng 19,0% khối lượng TiO₂. Dung dịch Ti-TPA này được điều chế như sau:

Trộn 90,1 kg nước đã được khử ion, 167,3 kg dung dịch nước 40% của tetrapropylamoni hydroxit (nhà sản xuất: Sachem) và 141,6 kg tetraetyl orthotitanat (nhà sản xuất: Connect Chemicals GmbH) ở nhiệt độ 40°C trong thùng kín trong thời gian 1 giờ. Sự tỏa nhiệt của phản ứng dẫn đến sự tăng nhiệt độ khoảng 25°C. Tiếp theo là chưng cất loại bỏ etanol được tạo thành ở nhiệt độ 80°C với tốc độ chưng cất là 30 l/giờ. Giá trị đích đối với dung dịch Ti-TPA sinh ra là hàm lượng TiO₂ chiếm 19,0% tính theo khối lượng. Sau khi làm nguội, dung dịch Ti-TPA được sử dụng trong tổng hợp TS-1.

Thiết bị phản ứng chịu áp được nạp ban đầu với: 500 kg silic đioxit có độ tinh khiết cao (Evonik Industries), 382 kg dung dịch nước 40% của tetrapropylamoni hydroxit (nhà sản xuất: Sachem), 193 kg dung dịch Ti-TPA, 10 kg silicalit-1 các mầm kết tinh và 1800 kg nước đã được khử ion. Hỗn hợp được khuấy trong thiết bị phản ứng kín chịu áp lực ở tốc độ khuấy là 50 vòng/phút ở nhiệt độ 170°C trong thời gian 3 giờ. Thời gian gia nhiệt đến 170°C là 180 phút; sau thời gian làm nguội là 150 phút, kết thúc quá trình tổng hợp. Việc khuấy ở tốc độ khuấy là 50 vòng/phút được duy trì từ lúc bắt đầu đến khi kết thúc quá trình tổng hợp.

Các tinh thể mầm silicalit-1 được điều chế bằng cách tổng hợp thủy nhiệt 500 kg silic đioxit có độ tinh khiết cao (Evonik Industries), 400 kg dung dịch nước 40% của tetrapropylamoni hydroxit (nhà sản xuất: Sachem) và 1800 kg nước đã được khử ion trong thiết bị phản ứng chịu áp. Hỗn hợp được khuấy trong thiết bị phản ứng kín chịu áp lực ở tốc độ khuấy là 50 vòng/phút ở nhiệt độ 160°C trong thời gian 3 giờ. Thời gian gia nhiệt to 160°C là 180 phút; sau thời gian làm nguội là 150 phút, kết thúc quá trình tổng hợp. Việc khuấy ở tốc độ khuấy là 50 vòng/phút được tiếp tục từ bắt đầu đến khi kết thúc quá trình tổng hợp.

Ví dụ so sánh 1: Công việc thông thường sau quá trình tổng hợp thủy nhiệt

Axit axetic (60% khối lượng) được bổ sung vào huyền phù thô đã được mô tả trong ví dụ 1 cho đến độ pH = 7, và chất kết tủa được tạo thành được lọc trên thiết bị ép lọc và được rửa bằng nước cất. Các chất rắn thu được được làm khô bằng cách sấy phun với nhiệt độ đầu vào là 420°C và với tốc độ đầu phun là 1700 phút⁻¹ (nhiệt độ đầu ra là 110°C). Sau đó, bột được làm khô một phần được nung ở nhiệt độ tối đa 650°C trong ống quay trong thời gian 2 giờ. Sản phẩm thu được như vậy có diện tích bề mặt BET là 470 m²/g và mức tổn hao do cháy (được đo ở nhiệt độ 550°C) là 0,65%. Phân tích XRD (Fig.1) đã cho thấy rằng sản phẩm có cấu trúc tinh thể của TS-1 (Mã tham chiếu ICDD: 01-089-8099). Phân tích độ xốp bằng nitơ theo BJH cho thể tích lỗ là 0,23 ml/g.

Ví dụ 2: Nung phun sau quá trình tổng hợp thủy nhiệt (600°C)

Huyền phù thô (16 kg/giờ) đã được mô tả trong ví dụ 1 được phun trong thiết bị thử nghiệm cùng nitơ với tốc độ phun sương là 18 m³/giờ qua vòi phun hai pha có đường kính trong 2 mm và khe hở 1 mm. Ngọn lửa hydro/không khí được vận hành với tốc độ

hydro là $10 \text{ m}^3/\text{giờ}$ và không khí sơ cấp là $45 \text{ m}^3/\text{giờ}$. Để tránh sự lắng của vật liệu, không khí thứ cấp được phun theo hướng tiếp tuyến với tốc độ $25 \text{ m}^3/\text{giờ}$. Nhiệt độ được đo tại điểm 1,5 m dưới vị trí môi lửa được điều chỉnh đến 600°C bằng cách thay đổi nhẹ mức hydro. Nhiệt độ đốt cháy đoạn nhiệt trong thiết bị phản ứng là khoảng 680°C . Thời gian lưu trong thiết bị phản ứng là khoảng 1,1 s. Các khí thoát ra, chứa zeolit đã nung, được dẫn qua vùng được làm mát bằng nước (nhiệt độ chất tải nhiệt: 25°C) có đường kính 100 mm và độ dài là 6 m và sau đó được thu gom tại nền lọc ở nhiệt độ tối đa là 250°C . Bằng cách làm sạch nền lọc, có thể thu gom có thể thu gom sản phẩm đã nung ($4,35 \text{ kg}/\text{giờ}$). Sản phẩm thu được như vậy có diện tích bề mặt BET là $499 \text{ m}^2/\text{g}$ và mức tổn hao do cháy (được đo ở nhiệt độ 550°C) là 1,35%. Phân tích XRD (Fig. 2) đã cho thấy rằng sản phẩm có cấu trúc tinh thể của TS-1 (Mã tham chiếu ICDD: 01-089-8099). Phân tích độ xốp bằng nitơ theo BJH cho thể tích lỗ là $0,3 \text{ ml}/\text{g}$.

Ví dụ so sánh 2 (Ví dụ tiêu cực): Nung phun sau khi tổng hợp thủy nhiệt (400°C)

Huyền phù thô ($15 \text{ kg}/\text{giờ}$) đã được mô tả trong ví dụ 1 được phun trong thiết bị thử nghiệm cùng nitơ với tốc độ phun sương là $18 \text{ m}^3/\text{giờ}$ qua vòi phun hai pha có đường kính trong 2 mm và khe hở 1 mm. Ngọn lửa hydro/không khí được vận hành với tốc độ hydro $8 \text{ m}^3/\text{giờ}$ và không khí sơ cấp với tốc độ $45 \text{ m}^3/\text{giờ}$. Nhiệt độ được đo tại điểm 1,5 m dưới vị trí môi lửa được điều chỉnh đến 400°C bằng cách thay đổi nhẹ mức hydro. Nhiệt độ đốt cháy đoạn nhiệt trong thiết bị phản ứng là khoảng 544°C . Thời gian lưu trong thiết bị phản ứng là 1,35 giây. Các khí thoát ra, chứa zeolit đã nung, được dẫn qua vùng được làm mát bằng nước (nhiệt độ chất tải nhiệt: 25°C) có đường kính 100 mm và độ dài là 6 m và sau đó được thu gom tại nền lọc ở nhiệt độ tối đa là 250°C . Bằng cách làm sạch nền lọc, có thể thu gom có thể thu gom sản phẩm đã nung ($4,4 \text{ kg}/\text{giờ}$). Sản phẩm thu được như vậy có diện tích bề mặt BET là $240 \text{ m}^2/\text{g}$ và mức tổn hao do cháy (được đo ở nhiệt độ 550°C) là 9,0%. Do mức tổn hao do cháy cao, sản phẩm thu được không thích hợp cho việc xử lý tiếp theo để cho sản phẩm cuối cùng và sử dụng trong phản ứng thử nghiệm HPPO.

Ví dụ 3: Nung phun sau khi tổng hợp thủy nhiệt (700°C)

Huyền phù thô ($30 \text{ kg}/\text{giờ}$) đã được mô tả trong ví dụ 1 được phun trong thiết bị thử nghiệm với tốc độ không khí $18 \text{ m}^3/\text{giờ}$ để phun mù qua vòi phun hai pha có đường

kính trong 2 mm và khe hở 1 mm. Ngọn lửa hydro/không khí được vận hành với tốc độ 9,1 m³/giờ đối với hydro và 27 m³/giờ đối với không khí sơ cấp. Nhiệt độ được đo tại điểm 1,5 m dưới vị trí môi lửa được điều chỉnh đến 700°C bằng cách thay đổi nhẹ mức hydro. Nhiệt độ đốt cháy đoạn nhiệt trong thiết bị phản ứng là khoảng 750°C. Thời gian lưu trong thiết bị phản ứng là khoảng 1,1 giây. Các khí thoát ra, chứa zeolit đã nung, được dẫn qua vùng làm nguội được làm nguội bằng khí làm lạnh đột ngột (10 l/giờ đối với H₂O, 4 m³/giờ đối với không khí) có đường kính 100 mm và độ dài là 6 m và sau đó được thu gom tại nền lọc ở nhiệt độ tối đa là 250°C. Bằng cách làm sạch nền lọc, có thể thu gom có thể thu gom sản phẩm đã nung (8,7 kg/giờ). Sản phẩm thu được như vậy có diện tích bề mặt BET là 506 m²/g và tổn hao do cháy (được đo ở nhiệt độ 550°C) là 1,1%. Phân tích XRD (Fig.3) đã cho thấy rằng sản phẩm có cấu trúc tinh thể TS-1 (Mã tham chiếu ICDD: 01-089-8099). Phân tích độ xốp bằng nitơ theo BJH cho thể tích lỗ là 0,3 ml/g.

Ví dụ 4: Nung phun sau khi tổng hợp thủy nhiệt (800°C)

Huyền phù thô (14 kg/giờ) đã được mô tả trong ví dụ 1 được phun trong thiết bị thử nghiệm với 18 m³/giờ đối với nitơ để phun mù qua vòi phun hai pha có đường kính trong 2 mm và khe hở 1 mm. Ngọn lửa hydro/không khí được vận hành với tốc độ 12,2m³/giờ đối với hydro và 40 m³/giờ đối với không khí sơ cấp. Nhiệt độ được đo tại điểm 1,5 m dưới vị trí môi lửa được điều chỉnh đến 800°C bằng cách thay đổi nhẹ mức hydro. Nhiệt độ đốt cháy đoạn nhiệt trong thiết bị phản ứng là khoảng 830°C. Thời gian lưu trong thiết bị phản ứng là 0,85 giây. Các khí thoát ra, chứa zeolit đã nung, được dẫn qua vùng được làm mát bằng nước (nhiệt độ chất tải nhiệt: 25°C) có đường kính 100 mm và độ dài là 6 m và sau đó được thu gom tại nền lọc ở nhiệt độ tối đa là 250°C. Bằng cách làm sạch nền lọc, có thể thu gom có thể thu gom sản phẩm đã nung (4,2 kg/giờ). Sản phẩm thu được như vậy có diện tích bề mặt BET là 477 m²/g và tổn hao do cháy (được đo ở nhiệt độ 550°C) là 0,87%. Phân tích XRD (Fig. 4) đã cho thấy rằng sản phẩm có cấu trúc tinh thể TS-1 (Mã tham chiếu ICDD: 01-089-8099). Phân tích độ xốp bằng nitơ theo BJH cho thể tích lỗ là 0,3 ml/g.

Ví dụ so sánh 3: Tạo hình bột zeolit từ ví dụ so sánh 1

Bột thu được từ ví dụ so sánh 1 (1200 g) được trộn lẫn với 75 g metyl hydroxyetyl xenluloza (Tylose MH1000), 75g Licowax C, 1000 g dung dịch silic oxit dạng sol

(Koestrosol 0830 AS) và 350 g nước đã được khử ion trong thiết bị trộn Eirich. Khối thu được được ép đùn bằng thiết bị ép đùn (HB-Feinmechanik LTW 63) qua đĩa lỗ có đường kính 3,2 mm. Sau đó, sản phẩm ép đùn này được làm khô trong buồng làm khô ở nhiệt độ 80°C trong thời gian 1 giờ và được nung trong lò buồng kín ở nhiệt độ 570°C trong thời gian 12 giờ.

Ví dụ 5: Tạo hình bột zeolit từ ví dụ 2

Bột thu được từ ví dụ 2 (1200 g) được trộn lẫn với 75 g metyl hydroxyetyl xenluloza (Tylose MH1000), 75g Licowax C, 1000 g dung dịch silic oxit dạng sol (Koestrosol 0830 AS) và 350 g nước đã được khử ion trong thiết bị trộn Eirich. Khối thu được được ép đùn bằng thiết bị ép đùn (HB-Feinmechanik LTW 63) qua đĩa lỗ có đường kính 3,2 mm. Sau đó, sản phẩm ép đùn này được làm khô trong buồng làm khô ở nhiệt độ 80°C trong thời gian 1 giờ và được nung trong lò buồng kín ở nhiệt độ 570°C trong thời gian 12 giờ.

Ví dụ 6: Thử nghiệm xúc tác với chất xúc tác từ ví dụ so sánh 3

Việc epoxy hóa propen bằng hydro peroxit (60%) được thực hiện trên hai thiết bị phản ứng tầng cố định, mỗi thiết bị này chứa 9g chất xúc tác từ ví dụ so sánh 3 dưới dạng sản phẩm ép đùn. Các thiết bị phản ứng này được sắp xếp theo dãy (thiết bị phản ứng 1 → thiết bị phản ứng 2) và được vận hành theo dòng chảy lên. Dòng cấp thứ nhất có tốc độ chảy 20 g/giờ, chứa metanol, hydro peroxit và nước, và dòng cấp thứ hai có tốc độ chảy 20 g/giờ chứa propen đều được cấp vào thiết bị phản ứng thứ nhất. Áp suất phản ứng được giữ ở nhiệt độ 25 ba bằng van giữ áp nằm ở phía dưới của thiết bị phản ứng thứ hai. Hỗn hợp phản ứng thoát ra từ tầng cố định thứ hai của thiết bị phản ứng được giãn đến áp suất môi trường xung quanh. Các pha khí thu được được phân tích về propen, propylen oxit và oxy, và pha lỏng thu được được phân tích về propylen oxit và hydro peroxit. Độ chọn lọc ban đầu đối với propylen oxit sau thời gian tiến hành phản ứng 23 giờ là 91,1%. Sau 480 giờ, độ chọn lọc đối với propylen oxit là 97,7%.

Ví dụ 7: Thử nghiệm xúc tác với chất xúc tác từ ví dụ 5

Quá trình epoxy hóa propen có xúc tác được thực hiện theo ví dụ 6, nhưng với chất xúc tác được điều chế ở ví dụ 5.

Độ chọn lọc ban đầu đối với propylen oxit sau thời gian tiến hành phản ứng 25 giờ là 93,5%. Sau 480 giờ, độ chọn lọc đối với propylen oxit là 98,6%.

Bảng 1: So sánh các kết quả của các phản ứng thử nghiệm có xúc tác

	S(PO), % sau 480 giờ	Hiệu suất không gian-thời gian, kg PO/kg chất xúc tác - giờ
Ví dụ 6: Chất xúc tác được điều chế theo phương pháp thông thường (Ví dụ so sánh 3)	97,7	0,21
Ví dụ 7: Chất xúc tác theo sáng chế (Ví dụ 5)	98,6	0,21

Như được thể hiện trong các ví dụ 2-4 bằng cách so sánh với ví dụ so sánh 1, quy trình theo sáng chế bao gồm ít bước hơn so với quy trình thông thường. Ngoài ra, điều này giải quyết được các vấn đề về thải bỏ nước thải mà thường sinh ra trong quá trình lọc và làm sạch sản phẩm sau khi tổng hợp thủy nhiệt. Điều bất ngờ là, titan silicalit thu được, sau khi nhiệt phân phun lửa, có độ xốp tương đương với titan silicalit thường được điều chế.

Như có thể thấy được từ các ví dụ 6 và 7 và từ Bảng 1, cả chất xúc tác thường được điều chế (Ví dụ so sánh 3) và chất xúc tác thu được từ silicat kim loại được điều chế theo sáng chế (Ví dụ 5), sau thời gian vận hành 480 giờ để epoxy hóa propylen thành propylen oxit (PO), có hoạt tính và tính chọn lọc cao. Chất xúc tác mà thu được từ silicat kim loại được điều chế theo sáng chế thực sự cho thấy độ chọn lọc đối với propylen oxit cao hơn 0,9% so với chất xúc tác thông thường với hiệu suất không gian-thời gian tương đương. Với chất xúc tác mà thu được từ titan silicalit được điều chế theo sáng chế, trên cơ sở đơn vị thời gian và thể tích thiết bị phản ứng, do đó có thể làm tăng rõ rệt hiệu suất sản phẩm propylen oxit.

Dữ liệu tinh thể của titan silicalit-1 (nguồn: cơ sở dữ liệu ICDD)

Mã tham chiếu: 01-089-8099

Tên của hợp chất: silic titan oxit

Mã ICSD: 88413

Tài liệu viện dẫn: Lamberti, C., Bordiga, S., Zecchina, A., Carati, A., Fitch, A.N.,
Artioli, G., Petrini, G., Salvalaggio, M., Marra, G.L., *J. Catal.*, 183, 222, (1999)

Danh sách các thông số phản ánh:

Số	h	k	l	d [Å]	2 θ [°]	I [%]
1	0	1	1	11,17140	7,908	100,0
2	1	0	1	11,17140	7,908	100,0
3	2	0	0	10,07340	8,771	33,7
4	0	2	0	9,97825	8,855	36,2
5	1	1	1	9,74800	9,065	17,1
6	2	1	0	8,99270	9,828	1,3
7	2	0	1	8,05720	10,972	0,5
8	1	2	1	7,44190	11,882	1,1
9	2	1	1	7,44190	11,882	1,1
10	2	2	0	7,08909	12,476	0,3
11	0	0	2	6,71210	13,180	4,1
12	1	0	2	6,36799	13,896	8,3
13	1	1	2	6,06662	14,589	1,0
14	3	0	1	6,00599	14,738	9,2
15	0	3	1	5,96048	14,851	6,0
16	1	3	1	5,71559	15,491	5,5
17	0	2	2	5,58570	15,853	5,7
18	2	0	2	5,58570	15,853	5,7
19	2	1	2	5,36799	16,501	1,9
20	1	2	2	5,36799	16,501	1,9
21	2	3	1	5,14575	17,219	0,8
22	3	2	1	5,14575	17,219	0,8
23	4	0	0	5,03670	17,594	2,4
24	0	4	0	4,98912	17,764	3,4
25	4	1	0	4,88356	18,151	0,4
26	2	2	2	4,88356	18,151	0,4
27	4	0	1	4,71570	18,803	0,1
28	3	1	2	4,61852	19,202	2,4
29	1	4	1	4,55547	19,470	0,3
30	4	2	0	4,49635	19,729	0,2
31	2	4	0	4,45787	19,901	0,5
32	3	3	1	4,45787	19,901	0,5
33	0	1	3	4,36632	20,322	3,0
34	1	0	3	4,36632	20,322	3,0
35	4	2	1	4,26355	20,818	5,0
36	1	1	3	4,26355	20,818	5,0
37	2	0	3	4,08941	21,715	1,1
38	4	3	0	4,01553	22,119	1,9
39	2	1	3	4,01553	22,119	1,9
40	4	1	2	3,94894	22,497	0,3
41	4	3	1	3,85926	23,027	30,6
42	5	0	1	3,85926	23,027	30,6
43	3	4	1	3,82578	23,231	23,6
44	0	5	1	3,82578	23,231	23,6

45	1	5	1	3,75861	23,652	10,4
46	3	0	3	3,72380	23,877	15,6
47	0	3	3	3,72380	23,877	15,6
48	3	1	3	3,65139	24,357	12,3
49	1	3	3	3,65139	24,357	12,3
50	5	2	1	3,59942	24,714	1,2
51	4	4	0	3,54454	25,103	0,1
52	3	2	3	3,48877	25,511	1,8
53	2	3	3	3,48877	25,511	1,8
54	4	3	2	3,44594	25,834	4,1
55	3	4	2	3,44594	25,834	4,1
56	5	1	2	3,40404	26,157	1,0
57	1	5	2	3,38191	26,332	0,8
58	0	0	4	3,35780	26,524	2,2
59	6	0	0	3,35780	26,524	2,2
60	5	3	1	3,34523	26,626	1,1
61	4	0	3	3,34523	26,626	1,1
62	0	6	0	3,32608	26,782	2,1
63	3	5	1	3,32608	26,782	2,1
64	6	1	0	3,31043	26,911	3,6
65	1	0	4	3,31043	26,911	3,6
66	5	2	2	3,26581	27,286	0,6
67	1	1	4	3,26581	27,286	0,6
68	6	0	1	3,25744	27,357	0,7
69	3	3	3	3,24744	27,443	1,2
70	2	5	2	3,24744	27,443	1,2
71	6	1	1	3,21490	27,726	0,1
72	2	0	4	3,18399	28,001	0,7
73	6	2	0	3,18399	28,001	0,7
74	4	2	3	3,17173	28,111	0,4
75	1	2	4	3,14203	28,383	1,2

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình điều chế silicat kim loại tinh thể xốp dạng bột, bao gồm các bước:
 - a) tổng hợp thủy nhiệt trong hỗn hợp nước bao gồm các thành phần sau: (A) ít nhất một nguồn silic; (B) ít nhất một nguồn kim loại; và (C) ít nhất một chất khoáng hoá; để thu được sản phẩm phản ứng là huyền phù nước chứa silicat kim loại tinh thể xốp và có hàm lượng chất rắn $\leq 70\%$ khối lượng; và
 - b) nung sản phẩm phản ứng, trong đó việc nung được thực hiện bằng phương pháp nhiệt phân phun lửa ở nhiệt độ đốt cháy đoạn nhiệt nằm trong khoảng 450-2200°C, trong đó huyền phù này có hàm lượng chất rắn $\leq 70\%$ khối lượng thu được ở bước a) được phun vào ngọn lửa được tạo ra bằng cách đốt cháy nhiên liệu với sự có mặt của oxy để tạo ra silicat kim loại tinh thể xốp dạng bột.
2. Quy trình theo điểm 1, trong đó silicat kim loại tinh thể xốp có cấu trúc zeolit.
3. Quy trình theo điểm 1, trong đó silicat kim loại tinh thể xốp có cấu trúc zeolit có cấu trúc tinh thể thuộc loại LTA, MFI, FAU, MOR, MEL hoặc MWW.
4. Quy trình theo điểm 3, trong đó nguồn kim loại là nguồn các nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm titan (Ti), nhôm (Al), zircon (Zr), sắt (Fe), thiếc (Sn), germani (Ge), indi (In) và bo (B).
5. Quy trình theo điểm 4, trong đó nhiên liệu được chọn từ nhóm bao gồm: hydro; metan; etan, propan; butan, khí tự nhiên; và hỗn hợp của chúng.
6. Quy trình theo điểm 4, trong đó hỗn hợp nước ở bước a) còn bao gồm chất định khung được chọn từ nhóm bao gồm amin, hợp chất amoni bậc bốn, rượu và hỗn hợp của chúng.
7. Quy trình theo điểm 4, trong đó, ở bước a), thành phần (A) và thành phần (B) cùng có mặt trong một chất và chất này được chọn từ nhóm bao gồm: hỗn hợp kim loại-silic oxit vô định hình, silic đioxit vô định hình được pha oxit kim loại, silic đioxit vô định hình

được tâm kim loại, silicat kim loại, tetraalkyl orthosilicat pha kim loại và hỗn hợp của chúng.

8. Quy trình theo điểm 4, trong đó sau bước b) là bước tạo hình c) bao gồm các công đoạn sau:

- (a) bổ sung nước để thu được huyền phù nước chứa silicat kim loại tinh thể xốp dạng bột;
- (b) trộn huyền phù thu được từ bước (a) với chất trợ tạo hạt;
- (c) nén ép, tạo hạt, sấy phun, tạo hạt bằng cách phun hoặc ép đùn để thu được silicat kim loại tinh thể xốp dưới dạng vi hạt, hạt cầu, viên nén, viên hình trụ đặc, viên hình trụ rỗng hoặc viên dạng tổ ong.

9. Quy trình theo điểm 1, trong đó nhiên liệu được chọn từ nhóm bao gồm: hydro, metan, etan, propan, butan, khí tự nhiên và hỗn hợp của chúng.

10. Quy trình theo điểm 1, trong đó thời gian lưu trung bình của huyền phù thu được ở bước a) trong quá trình chuyển hoá của nó ở bước b) nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10 giây.

11. Quy trình theo điểm 1, trong đó tổn hao do cháy theo DIN 18128:2002-12 của silicat kim loại tinh thể xốp nhỏ hơn 5% khối lượng.

12. Quy trình theo điểm 1, trong đó hỗn hợp nước ở bước a) còn chứa các mầm kết tinh thích hợp.

13. Quy trình theo điểm 1, trong đó hỗn hợp nước ở bước a) còn chứa chất định khung được chọn từ nhóm bao gồm amin, hợp chất amoni bậc bốn, rượu và hỗn hợp của chúng.

14. Quy trình theo điểm 1, trong đó bước a) được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100 đến 250°C dưới áp suất tự sinh được tạo ra trong thiết bị phản ứng chịu áp.

15. Quy trình theo điểm 1, trong đó, ở bước a), thành phần (A) và thành phần (B) cùng có mặt trong một chất và chất này được chọn từ nhóm bao gồm: hỗn hợp kim loại-silic oxit

vô định hình; silic đioxit vô định hình được pha oxit kim loại; silic đioxit vô định hình được tẩm kim loại; silicat kim loại; tetraalkyl orthosilicat pha kim loại; và hỗn hợp của chúng.

16. Quy trình theo điểm 15, trong đó thành phần (A) là silic đioxit vô định hình được pha oxit kim loại, silic đioxit vô định hình được tẩm kim loại, hoặc hỗn hợp kim loại-silic oxit vô định hình.

17. Quy trình theo điểm 1, trong đó, ở bước a), thành phần (A) ở dạng rắn và thành phần (B) ở dạng lỏng.

18. Quy trình theo điểm 17, trong đó thành phần (A) được chọn từ nhóm bao gồm: silic đioxit sinh nhiệt; silic đioxit kết tủa; silic đioxit được tạo ra bởi quy trình tạo sol-gel; và hỗn hợp của chúng.

19. Quy trình theo điểm 18, trong đó thành phần (A) là silic đioxit có độ tinh khiết cao được điều chế bằng cách kết tủa hoặc silic đioxit sinh nhiệt.

20. Quy trình theo điểm 1, trong đó sau bước b) là bước tạo hình c) bao gồm các công đoạn:

- (a) bổ sung nước để thu được huyền phù nước chứa silicat kim loại tinh thể xốp dạng bột;
- (b) trộn huyền phù thu được từ bước (a) với chất trợ tạo hạt;
- (c) nén ép, tạo hạt, sấy phun, tạo hạt bằng cách phun hoặc ép đùn để thu được silicat kim loại tinh thể xốp dưới dạng vi hạt, hạt cầu, viên nén, viên hình trụ đặc, viên hình trụ rỗng hoặc viên dạng tổ ong.

FIG. 1

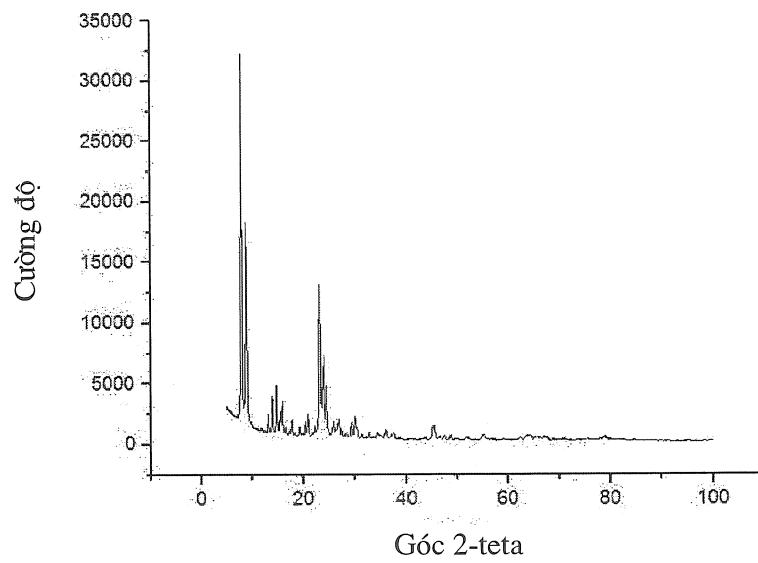


FIG. 2

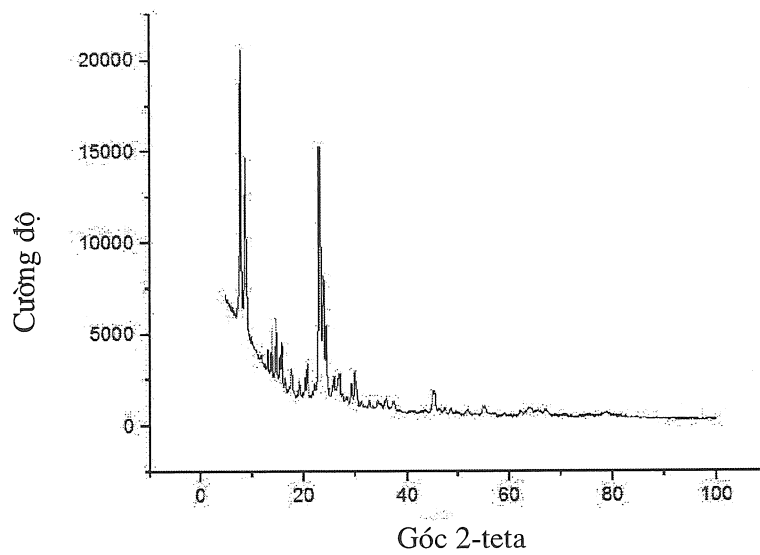


FIG. 3

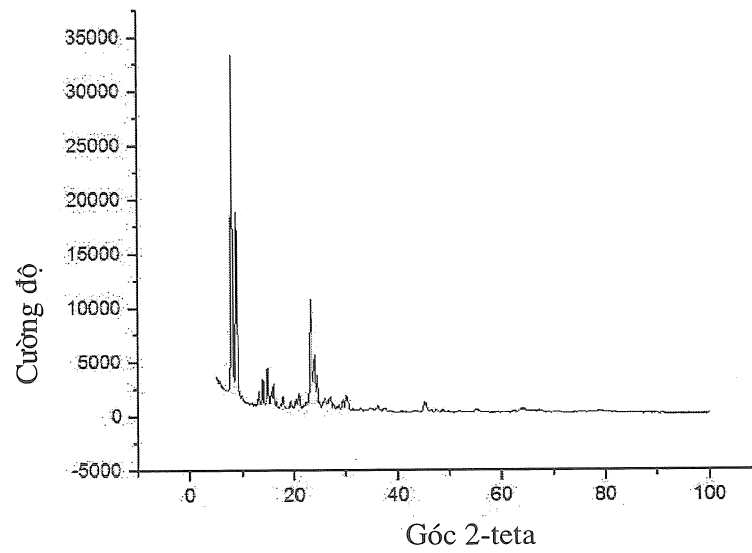


FIG. 4

