



(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
1-0044945
(51)^{2020.01} C07D 213/84; C07C 69/96; C07B 61/00; (13) B
C07C 68/04

(21) 1-2021-00923 (22) 25/07/2019
(86) PCT/JP2019/029164 25/07/2019 (87) WO 2020/022416 30/01/2020
(30) 2018-141487 27/07/2018 JP
(45) 25/04/2025 445 (43) 26/04/2021 397A
(71) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. (JP)
5-2, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8324, Japan
(72) HARADA Hidefumi (JP); ISOBE Takehiko (JP); SHIMOKAWA Keisuke (JP);
UMEZU Ryotaro (JP).
(74) Công ty TNHH một thành viên Sở hữu trí tuệ VCCI (VCCI-IP CO.,LTD)

(54) PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ HỢP CHẤT NITRIL THƠM VÀ PHƯƠNG PHÁP
ĐIỀU CHẾ ESTE CACBONAT

(21) 1-2021-00923

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp điều chế hợp chất nitril thơm, phương pháp này bao gồm bước phản ứng loại nước trong đó có thể thu được hợp chất mong muốn theo cách chọn lọc với hiệu suất cao trong khi ngăn chặn sự tạo ra các sản phẩm phụ trong quá trình tái sinh hợp chất amit thơm thành hợp chất nitril thơm tương ứng. Ngoài ra, sáng chế đề cập đến phương pháp để điều chế theo cách hiệu quả este cacbonat bằng cách áp dụng phương pháp điều chế được mô tả trên đây vào phương pháp điều chế este cacbonat. Đạt được những điều trên đây nhờ phương pháp điều chế hợp chất nitril thơm liên quan đến phản ứng loại nước trong đó hợp chất amit thơm được loại nước, phương pháp này có bước tiếp xúc để đưa hợp chất amit thơm vào tiếp xúc với chất xúc tác ở pha khí trong quá trình phản ứng loại nước.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp điều chế hợp chất nitril thơm như xyanopyridin và phương pháp điều chế este cacbonat.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

“Este cacbonat” là thuật ngữ chung dùng để chỉ hợp chất thu được bằng cách thế một hoặc cả hai trong số hai nguyên tử hydro trong axit cacbonic $\text{CO}(\text{OH})_2$ bằng nhóm alkyl hoặc nhóm aryl, và nó có cấu trúc $\text{RO}-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}'$ (R và R' biểu thị nhóm hydrocacbon no hoặc nhóm hydrocacbon chưa no).

Este cacbonat được sử dụng làm chất phụ gia, ví dụ, chất phụ gia cho xăng để cải thiện chỉ số octan và chất phụ gia cho nhiên liệu diesel để làm giảm lượng hạt trong khí xả. Este cacbonat cũng được sử dụng làm, ví dụ, tác nhân alkyl hóa, tác nhân cacbonyl hóa, dung môi hoặc chất tương tự để tổng hợp nhựa hoặc các hợp chất hữu cơ như polycacbonat, uretan, dược chất, chất hóa nông hoặc chất tương tự, nguyên liệu của dung dịch điện phân của bình điện phân ion lithi, nguyên liệu của dầu bôi trơn, hoặc nguyên liệu của chất hấp thụ oxy để ức chế quá trình gỉ của đường ống nổi hơi. Như có thể được thấy, este cacbonat là hợp chất rất hữu ích.

Để dùng làm phương pháp thông thường để điều chế este cacbonat, phương pháp cho phosgen, vốn được sử dụng làm nguồn cacbonyl, phản ứng trực tiếp với rượu được sử dụng chủ yếu. Phosgen được sử dụng trong phương pháp này có tính độc hại cao và tính ăn mòn cao, và do vậy, cần đặc biệt cẩn thận khi được xử lý, ví dụ, được vận chuyển hoặc được lưu giữ. Việc kiểm soát và quản lý, và đảm bảo sự an toàn của các nhà máy sản xuất phosgen rất tốn kém. Hơn nữa, trong trường hợp quá trình điều chế sử dụng phương pháp này, các nguyên liệu thô và các chất xúc tác chứa halogen như clo, và este cacbonat thu được chứa lượng vết của halogen, vốn không

thể được loại bỏ bởi phương pháp tinh chế đơn giản. Khi este cacbonat được sử dụng cho chất phụ gia cho xăng, chất phụ gia cho dầu nhẹ hoặc nguyên liệu điện tử, halogen như vậy có thể gây ra sự ăn mòn không mong muốn. Vì lý do này, không thể tránh khỏi việc phải thực hiện bước tinh chế kỹ lưỡng để làm giảm lượng vết của halogen có mặt trong este cacbonat đến mức lượng vết cực nhỏ. Hơn thế nữa, gần đây, các cơ quan quản lý đề ra hướng dẫn quản lý khắt khe và không cho phép việc thành lập mới của các nhà máy sản xuất sử dụng phương pháp này vì phương pháp này sử dụng phosgen, mà có tính độc hại cao cho cơ thể con người. Do đó, phương pháp mới để điều chế este cacbonat mà không sử dụng phosgen rất được mong đợi.

Phương pháp để trực tiếp tổng hợp este cacbonat từ rượu và cacbon dioxit sử dụng chất xúc tác dị thể cũng đã được biết. Liên quan đến phương pháp này, các nghiên cứu đã được thực hiện đối với việc sử dụng 2-xyanopyridin hoặc benzonitril làm bột thấm ướt được để cải thiện đáng kể sản lượng và tốc độ điều chế este cacbonat, để cho phép phản ứng diễn tiến dễ dàng ở áp suất gần với áp suất thường, và gia tăng tốc độ phản ứng (xem Tài liệu sáng chế 1 và 2). Tuy nhiên, có vấn đề liên quan đến phương pháp để xử lý hoặc tận dụng benzamit hoặc chất tương tự được tạo ra ở dạng sản phẩm phụ.

Ví dụ, việc sử dụng benzamit được tạo ra bởi phản ứng giữa benzonitril và nước bị giới hạn ở một số hợp chất trung gian được và hóa nông. Bởi vậy, việc sử dụng benzamit bị giới hạn ở mức độ nào đó. Do vậy, trong quá trình điều chế este cacbonat bằng cách sử dụng benzonitril làm bột thấm ướt được, mong muốn là benzamit được tạo ra ở dạng sản phẩm phụ được tái sinh thành benzonitril và được tái sử dụng. Vấn đề hiện nay là thực hiện phản ứng tái sinh với độ chọn lọc cao (vì được cho rằng nếu sản phẩm phụ được tạo ra, khó tái sử dụng benzonitril làm bột thấm ướt được) và thu được năng suất cao (vì nếu năng suất thấp, benzamit vẫn còn ở lượng lớn, điều này làm tăng lượng công việc, cụ thể là, tải công việc, của việc tách benzamit và benzonitril khỏi nhau).

Xem xét các vấn đề được mô tả trên đây liên quan đến việc tái sinh benzamit hoặc chất tương tự thành benzonitril hoặc chất tương tự, đã biết phương pháp để thực hiện quá trình tái sinh được mô tả trên đây mà không sử dụng chất phản ứng mạnh trong khi ngăn chặn sự tạo ra sản phẩm phụ (Tài liệu sáng chế 3).

Tuy nhiên, theo phương pháp này, sự tạo ra nitril nhờ quá trình loại nước của hợp chất amit cần 400 giờ và do vậy không thể được làm cân bằng với, cụ thể là, không thể được sử dụng ở dạng kết hợp với, phản ứng tổng hợp este cacbonat, vốn chỉ cần 24 giờ. Phương pháp này cũng có vấn đề là cần thực hiện các bước chiết, thẩm qua và bước tương tự để tách rắn-lỏng đối với chất xúc tác, dẫn đến quy trình phức tạp có nhiều bước.

Tài liệu kỹ thuật đã biết:

Tài liệu sáng chế:

Tài liệu sáng chế 1: Công bố Bằng độc quyền sáng chế Nhật Bản số 2010-77113

Tài liệu sáng chế 2: Công bố Bằng độc quyền sáng chế Nhật Bản số 2012-162523

Tài liệu sáng chế 3: WO2015/099053

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề cần được giải quyết bởi sáng chế:

Xem xét các vấn đề được mô tả trên đây trong lĩnh vực kỹ thuật đã biết, mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp mà cho phép phản ứng loại nước, trong đó có thể thu được theo cách chọn lọc hợp chất mong muốn với hiệu suất cao trong khi ngăn chặn sự tạo ra các sản phẩm phụ trong quá trình tái sinh hợp chất amit thơm như pyridincarboamit thành xyanopyridin vốn là hợp chất nitril thơm tương ứng. Mục đích khác của sáng chế là đề xuất phương pháp điều chế hợp chất nitril thơm, mà có thể làm giảm số lượng bước trong phản ứng loại nước và cải thiện đáng kể tốc độ phản ứng để rút ngắn thời gian phản ứng.

Mục đích khác nữa của sáng chế là áp dụng phương pháp được mô tả trên đây để điều chế hợp chất nitril thơm vào phương pháp điều chế este cacbonat để thực hiện phương pháp điều chế este cacbonat một cách hiệu quả.

Phương pháp giải quyết vấn đề:

Để giải quyết các vấn đề được mô tả trên đây, các tác giả sáng chế thực hiện các nghiên cứu liên quan đến phương pháp điều chế hợp chất nitril thơm như xyanopyridin nhờ quá trình loại nước của hợp chất amit thơm. Các tác giả sáng chế đã khảo sát các điều kiện phản ứng đối với quá trình loại nước của hợp chất amit thơm, và nhận ra quá trình phản ứng loại nước, trong đó, bằng cách đưa hợp chất amit thơm ở dạng khí hoặc sương mù vào tiếp xúc với chất xúc tác ở pha khí trong thời gian ngắn, tốc độ phản ứng có thể được cải thiện đáng kể để rút ngắn thời gian phản ứng, và ngoài ra, có thể thu được hợp chất mong muốn theo cách chọn lọc với hiệu suất cao trong khi ngăn chặn sự tạo ra các sản phẩm phụ.

Theo sáng chế được mô tả trên đây, có thể cải thiện tốc độ tái sinh của hợp chất amit thơm thành hợp chất nitril thơm nhờ phản ứng loại nước, và phản ứng loại nước và tốc độ tổng hợp este cacbonat từ CO_2 và rượu bằng cách sử dụng hợp chất nitril thơm có thể được thiết lập ở dạng dây quy trình công nghiệp hiệu quả. Các tác giả sáng chế cũng thực hiện các nghiên cứu để áp dụng phát hiện được mô tả trên đây vào phương pháp điều chế este cacbonat. Kết quả là, cũng trong phương pháp điều chế este cacbonat trong đó este cacbonat được trực tiếp tổng hợp từ rượu và cacbon dioxit, được xác nhận rằng thu được các hiệu quả có lợi khi hợp chất nitril thơm được tái sinh hiệu quả bởi bước tiếp xúc trong đó hợp chất amit thơm ở dạng khí hoặc sương mù được đưa vào tiếp xúc với chất xúc tác ở pha khí trong thời gian ngắn. Nội dung chính của sáng chế là như được mô tả dưới đây.

(1) Phương pháp điều chế hợp chất nitril thơm, phương pháp này bao gồm bước phản ứng loại nước, trong đó hợp chất amit thơm được loại nước,

phương pháp này có bước tiếp xúc để đưa hợp chất amit thơm vào tiếp xúc

với chất xúc tác ở pha khí trong quá trình phản ứng loại nước.

(2) Phương pháp điều chế hợp chất nitril thơm theo mục (1), trong đó chất xúc tác bao gồm kim loại kiềm.

(3) Phương pháp điều chế hợp chất nitril thơm theo mục (1) hoặc (2), trong đó hợp chất amit thơm bao gồm ít nhất là hợp chất heteroaryl amit, và trong đó hợp chất nitril thơm bao gồm ít nhất là hợp chất heteroaryl nitril.

(4) Phương pháp điều chế hợp chất nitril thơm theo mục (3), trong đó hợp chất heteroaryl amit bao gồm 2-picolinamit, và trong đó hợp chất heteroaryl nitril bao gồm 2-xyanopyridin.

(5) Phương pháp điều chế hợp chất nitril thơm theo mục bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (4), trong đó trong bước tiếp xúc, khí trơ và/hoặc dung môi ở trạng thái hóa hơi được tiếp tục đưa vào tiếp xúc với chất xúc tác.

(6) Phương pháp điều chế hợp chất nitril thơm theo mục (5), trong đó khí trơ bao gồm ít nhất là khí nitơ.

(7) Phương pháp điều chế hợp chất nitril thơm theo mục (5) hoặc (6), trong đó điểm sôi của dung môi ở áp suất thường nằm trong khoảng từ 20°C đến 300°C.

(8) Phương pháp điều chế hợp chất nitril thơm theo mục bất kỳ trong số các mục từ (5) đến (7), trong đó dung môi có tính tương hợp với hợp chất amit thơm.

(9) Phương pháp điều chế hợp chất nitril thơm theo mục bất kỳ trong số các mục từ (5) đến (8), trong đó dung môi bao gồm hợp chất pyridin và/hoặc keton vòng.

(10) Phương pháp điều chế hợp chất nitril thơm theo mục bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (9), trong đó trong bước tiếp xúc, nhiệt độ ở đó hợp chất amit thơm được đưa vào tiếp xúc với chất xúc tác trong pha khí là lớn hơn hoặc bằng 170°C nhưng nhỏ hơn 300°C.

(11) Phương pháp điều chế hợp chất nitril thơm theo mục bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (10), trong đó thời gian để đưa hợp chất amit thơm vào tiếp xúc với chất xúc tác trong pha khí là lớn hơn hoặc bằng 0,001 giây nhưng nhỏ hơn 10 giây.

(12) Phương pháp điều chế este cacbonat, phương pháp này có:

bước phản ứng thứ nhất mà bao gồm: phản ứng điều chế este cacbonat trong đó rượu được cho phản ứng với cacbon dioxit với sự có mặt của hợp chất nitril thơm để tạo ra este cacbonat và nước, và phản ứng hydrat hóa trong đó hợp chất nitril thơm được hydrat hóa với nước sinh ra để điều chế hợp chất amit thơm; và

bước phản ứng thứ hai trong đó hợp chất amit thơm được tách khỏi hệ phản ứng của bước phản ứng thứ nhất và sau đó, hợp chất amit thơm được tái sinh thành hợp chất nitril thơm nhờ phản ứng loại nước để loại nước hợp chất amit thơm, phản ứng loại nước có bước tiếp xúc để đưa hợp chất amit thơm vào tiếp xúc với chất xúc tác ở pha khí,

trong đó ít nhất một phần hợp chất nitril thơm được tái sinh trong bước phản ứng thứ hai được sử dụng trong bước phản ứng thứ nhất.

(13) Phương pháp điều chế este cacbonat theo mục (12), trong đó trong bước phản ứng thứ hai, hợp chất nitril thơm được điều chế từ hợp chất amit thơm theo phương pháp điều chế hợp chất nitril thơm theo mục bất kỳ trong số các mục từ (2) đến (11) để tái sinh hợp chất nitril thơm.

(14) Phương pháp điều chế este cacbonat theo mục (12) hoặc (13), trong đó chất xúc tác bao gồm xeri oxit được sử dụng trong phản ứng điều chế este cacbonat.

(15) Phương pháp điều chế este cacbonat theo mục bất kỳ trong số các mục từ (12) đến (14), trong đó rượu bao gồm rượu có từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon.

Hiệu quả có lợi của sáng chế:

Theo sáng chế, có thể tiến hành một cách hiệu quả quá trình điều chế (tái sinh) hợp chất nitril thơm như xyanopyridin từ hợp chất amit thơm như pyridincarboamit (picolinamit, nicotinamit, v.v.) và benzamit. Cụ thể là, trong phản ứng loại nước của hợp chất amit thơm đối với quá trình tái sinh được mô tả trên đây, quá trình tạo ra các sản phẩm phụ có thể được ngăn chặn, có thể thu được hợp chất mong muốn theo cách chọn lọc với hiệu suất cao, và tốc độ phản ứng có thể được cải thiện. Do vậy, theo

sáng chế, thời gian phản ứng của phản ứng loại nước để tái sinh hợp chất nitril thơm có thể được làm giảm đáng kể khi so sánh với các phương pháp thông thường. Hơn thế nữa, bằng cách sử dụng phản ứng pha khí, kích thước bình phản ứng có thể được làm giảm thêm khi so sánh với bước loại nước của hợp chất amit bằng cách sử dụng phản ứng pha lỏng thông thường. Do vậy, theo sáng chế, bước tái sinh hợp chất nitril thơm tương ứng từ hợp chất amit thơm có thể dễ dàng được thực hiện ở quy mô công nghiệp.

Hơn thế nữa, theo sáng chế, bằng cách điều chế hợp chất nitril thơm như được mô tả trên đây, phương pháp để điều chế theo cách hiệu quả đối với este cacbonat có thể cũng được thực hiện.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 thể hiện ví dụ về thiết bị điều chế este cacbonat.

Fig.2 thể hiện sơ lược thiết bị để điều chế xyanopyridin mà được sử dụng trong các ví dụ thực hiện trong đó xyanopyridin được điều chế ở áp suất tăng hoặc áp suất thường.

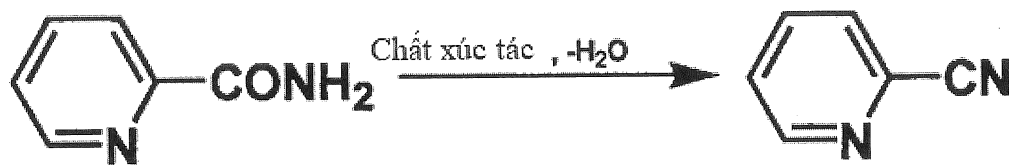
Fig.3 thể hiện sơ lược thiết bị để điều chế xyanopyridin mà được sử dụng trong các ví dụ thực hiện trong đó xyanopyridin được điều chế ở áp suất giảm.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sau đây, các phương án ưu tiên của sáng chế sẽ được mô tả chi tiết.

<1. Phương pháp để điều chế hợp chất nitril thơm>

Trong phương pháp điều chế hợp chất nitril thơm của sáng chế, hợp chất amit thơm như pyridincarboamit (2-pyridincarboamit, 3-pyridincarboamit hoặc 4-pyridincarboamit) được loại nước ở pha khí và được chuyển hóa thành hợp chất nitril thơm như xyanopyridin. Cụ thể là, trong phương pháp điều chế hợp chất nitril thơm của sáng chế, ví dụ, phản ứng loại nước được gây ra bởi bước tiếp xúc trong đó hợp chất amit thơm được đưa vào tiếp xúc với chất xúc tác mang oxit kim loại thường ở pha khí, nhờ đó điều chế hợp chất nitril thơm.



(Chất nền phản ứng)

Các ví dụ về hợp chất amit thơm để dùng trong phương pháp điều chế hợp chất nitril thơm bao gồm các hợp chất amit có vòng hydrocarbon thơm như vòng benzen, vòng naphthalen và vòng antraxen hoặc vòng heteroaryl. Trong số các hợp chất amit thơm này, tốt hơn là hợp chất amit thơm có vòng heteroaryl, nghĩa là, hợp chất heteroaryl amit được sử dụng, và các ví dụ về hợp chất heteroaryl amit bao gồm các hợp chất amit có vòng pyridin, vòng pyrimidin, vòng pyridazin, vòng pyrazin, vòng triazin, vòng pyrrol, vòng furan, vòng thiophen, vòng imidazol, vòng pyrazol, vòng oxazol hoặc hợp chất tương tự.

Các ví dụ cụ thể được ưu tiên về hợp chất heteroaryl amit bao gồm các hợp chất có vòng pyridin như pyridincarboamit (2-pyridincarboamit, 3-pyridincarboamit và 4-pyridincarboamit) được mô tả trên đây.

Hợp chất nitril thơm được điều chế bằng phương pháp điều chế theo sáng chế là sản phẩm của phản ứng loại nước tương ứng với hợp chất amit thơm được mô tả trên đây như được thấy rõ từ công thức phản ứng được mô tả trên đây. Do đó, các ví dụ cụ thể về hợp chất nitril thơm được đặt mục tiêu trong phương pháp điều chế theo sáng chế bao gồm hợp chất heteroaryl nitril. Các ví dụ cụ thể được ưu tiên về hợp chất heteroaryl nitril bao gồm các hợp chất có vòng pyridin như xyanopyridin (2-xyanopyridin, 3-xyanopyridin và 4-xyanopyridin).

(Chất xúc tác)

Về mặt này, tốt hơn là chất xúc tác để dùng trong phản ứng loại nước được mô tả trên đây của sáng chế bao gồm oxit của kim loại kiềm (K, Li, Na, Rb, Cs). Cụ thể, để dùng làm chất xúc tác cần được sử dụng trong phản ứng được mô tả trên đây, tốt

hơn là chất xúc tác bao gồm oxit của ít nhất một trong số Na, K, Rb và Cs (xesi) được sử dụng. Hơn nữa, để dùng làm chất mang của chất xúc tác được mô tả trên đây, chất thường dùng làm chất mang cho chất xúc tác có thể được sử dụng, nhưng do kết quả khảo sát các chất mang khác nhau, ưu tiên nếu SiO_2 hoặc ZrO_2 được bao gồm.

Ví dụ về phương pháp điều chế chất xúc tác để dùng trong phản ứng loại nước của sáng chế sẽ được mô tả dưới đây. Trong trường hợp chất mang là SiO_2 , SiO_2 dạng bột hoặc dạng hình cầu có bán sẵn trên thị trường có thể được sử dụng, và ưu tiên là cỡ hạt được điều chỉnh đến giá trị, ví dụ, nhỏ hơn hoặc bằng 4,0 mm sao cho kim loại hoạt động có thể được mang đồng đều, và ưu tiên là việc nung sơ bộ được thực hiện trong không khí ở nhiệt độ 700°C trong 1 giờ để loại ẩm. Có các sản phẩm SiO_2 với các đặc tính khác nhau, nhưng diện tích bề mặt riêng càng lớn càng tốt vì kim loại hoạt động có thể được phân tán càng nhiều và lượng hợp chất nitril thiom điều chế được càng được cải thiện. Cụ thể là, tốt hơn nếu diện tích bề mặt riêng lớn hơn hoặc bằng $300 \text{ m}^2/\text{g}$. Tuy nhiên, diện tích bề mặt riêng của chất xúc tác sau khi điều chế có thể được làm giảm để nhỏ hơn diện tích bề mặt riêng của riêng SiO_2 do sự tương tác giữa SiO_2 và kim loại hoạt động hoặc hợp chất tương tự. Trong trường hợp này, diện tích bề mặt riêng của chất xúc tác sau khi điều chế tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng $150 \text{ m}^2/\text{g}$. Oxit kim loại dùng làm loại hoạt động có thể được mang theo phương pháp tẩm như phương pháp làm ướt sơ bộ và phương pháp sấy bằng cách làm bay hơi.

Việc khi muối kim loại mà là tiền chất của chất xúc tác có tính tan trong nước là đủ, và khi kim loại là kim loại kiềm, thì các hợp chất khác nhau như cacbonat, hydrocacbonat, muối clorua, nitrat và silicat đều có thể được sử dụng. Chất mang được tẩm dung dịch nước chứa tiền chất của kim loại thường, tiếp theo là sấy và nung, và sau đó sản phẩm thu được có thể được sử dụng làm chất xúc tác. Nhiệt độ nung thay đổi phụ thuộc vào tiền chất sẽ được sử dụng, nhưng tốt hơn là nó nằm trong khoảng từ 400 đến 600°C .

Hơn nữa, để dùng làm chất xúc tác để dùng trong sáng chế, chất xúc tác trong

đó chỉ một hoặc nhiều oxit kim loại kiềm được mang trên chất mang gồm một hoặc cả hai trong số SiO_2 và ZrO_2 được ưu tiên, nhưng ngoài các nguyên tố được mô tả trên đây, chất xúc tác có thể chứa tạp chất không tránh được bị lẫn trong quá trình điều chế chất xúc tác hoặc chất tương tự. Tuy nhiên, mong muốn rằng việc lẫn tạp chất được hạn chế càng nhiều càng tốt.

Về mặt này, chất xúc tác để dùng trong sáng chế, trong đó oxit kim loại dùng làm loại hoạt động được mang trên chất mang, có thể ở dạng bột hoặc khối đúc, và trong trường hợp khối đúc, nó có thể có dạng bất kỳ trong số dạng hình cầu, dạng viên, dạng hình trụ, dạng vòng, dạng bánh xe, dạng hạt, v.v.. Hơn nữa, chất xúc tác có thể được cố định vào cấu trúc đỡ như hình tổ ong và được sử dụng.

Kích thước của chất mang không bị giới hạn, nhưng khi sử dụng chất mang hình cầu, đường kính hạt trung bình của chất xúc tác (đường kính chất mang) tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,01 đến 8,0 mm, tốt hơn nữa là từ 0,03 đến 6,0 mm, và còn tốt hơn nữa là từ 0,05 đến 5,0 mm. Bằng cách sử dụng chất xúc tác có đường kính chất mang tương đối lớn hơn so với đường kính hạt trung bình (đường kính chất mang) của chất xúc tác để dùng trong phản ứng pha lỏng như được mô tả trên đây, kênh dòng chảy của chất nền phản ứng trong phản ứng pha khí được đảm bảo, và vận tốc không gian cao có thể được tạo ra. Lưu ý rằng khi sử dụng tầng sôi trong phản ứng pha khí, chất xúc tác với đường kính hạt tương đối nhỏ tốt hơn là được sử dụng sao cho chất xúc tác có thể được khuấy trộn với lượng dòng khí nhỏ, và rằng khi sử dụng tầng cố định trong phản ứng pha khí, đường kính hoặc hình dạng hạt tương đối lớn được ưu tiên sao cho sự sinh ra tình trạng tổn thất áp suất có thể được ngăn ngừa ở mức càng nhiều càng tốt.

Đường kính chất mang, nghĩa là, đường kính hạt trung bình của chất xúc tác dùng để chỉ đường kính hạt trung bình của toàn bộ chất xúc tác bao gồm hợp phần xúc tác và chất mang. Giá trị đường kính chất mang của chất xúc tác được đo dựa trên phương pháp rây: Các yêu cầu chung đối với việc rây thử nghiệm được xác định trong

JISZ8815 hoặc tài liệu tương tự.

Hơn nữa, lượng mang của chất xúc tác có thể được thiết lập một cách thích hợp, nhưng dựa trên tổng trọng lượng chất xúc tác, lượng mang trong quá trình chuyển hóa kim loại của loại hoạt động như oxit kim loại kiềm tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,05 đến 2,0 mmol/g, tốt hơn nữa là từ 0,10 đến 1,5 mmol/g, và còn tốt hơn nữa là từ 0,30 đến 1,0 mmol/g. Hơn nữa, lượng chất xúc tác được sử dụng trong quá trình phản ứng có thể cũng được thiết lập thích hợp.

(Hệ phản ứng và bình chứa phản ứng)

Trong phương pháp điều chế hợp chất nitril thơm của sáng chế, ưu tiên sử dụng phản ứng pha khí trong đó hợp chất amit ở dạng khí hoặc sương mù được cho chảy qua lớp chất xúc tác cùng với khí trơ, và thiết bị phản ứng pha khí với tầng cố định hoặc tầng sôi có thể được áp dụng cho phương pháp này. Bởi vậy, trong bước tiếp xúc trong đó hợp chất amit thơm được đưa vào tiếp xúc với chất xúc tác trong pha khí, tốt hơn là hợp chất amit thơm ở trạng thái hóa hơi hoàn toàn được sử dụng, nhưng hợp chất amit thơm ở trạng thái trong đó một phần sương mù được bao gồm trong khí có thể cũng được sử dụng.

Mong muốn là phương pháp điều chế hợp chất nitril thơm được thực hiện trong khi loại bỏ nước tạo ra ở dạng sản phẩm phụ nhờ phản ứng loại nước. Các tác giả sáng chế nghiêm túc thực hiện các nghiên cứu và phát hiện ra rằng, ví dụ, khi khoang hóa hơi được lắp vào phần trên của ống phản ứng trong đó chất xúc tác được đưa vào, hợp chất amit thơm được làm rơi vào khoang hóa hơi và hợp chất amit được cho đi qua lớp chất xúc tác trong pha khí trong thời gian ngắn, lượng hợp chất nitril thơm được điều chế có thể được cải thiện, và sự sinh ra sản phẩm phụ có thể được ngăn chặn.

(Khí trơ)

Trong phản ứng loại nước được mô tả trên đây, ưu tiên là khí trơ được đưa vào tiếp xúc với chất xúc tác cùng với hợp chất amit thơm trong pha khí. Các ví dụ cụ thể

về khí trơ để dùng trong phản ứng loại nước bao gồm khí nitơ và các khí hiếm như heli và argon, và tốt hơn là khí nitơ được sử dụng. Tốc độ chảy, v.v. của khí trơ sẽ được mô tả sau.

(Dung môi)

Trong phản ứng loại nước được mô tả trên đây, dung môi có thể được sử dụng. Cụ thể, trong bước hóa hơi hợp chất amit thơm có điểm nóng chảy cao, bằng cách trộn trước hợp chất amit thơm với dung môi tương hợp với nó và phân phối hỗn hợp, rắc rồi về sự đóng kín do sự kết tủa hợp chất amit thơm có thể được ngăn ngừa. Điều đó nghĩa là, ưu tiên sử dụng dung môi mà có tính tương hợp với hợp chất amit thơm là mục tiêu của phản ứng loại nước. Dung môi tương hợp với hợp chất amit thơm bao gồm không chỉ dung môi mà có thể được trộn với hợp chất amit thơm ở tỷ lệ bất kỳ, mà còn bao gồm dung môi có thể hòa tan hợp chất amit thơm mục tiêu chỉ đến một mức độ nhất định của độ tan, với lượng mà nhờ đó hợp chất amit thơm có thể được hòa tan đến nồng độ mà thấp hơn hoặc bằng giới hạn trên của mức độ tan ở nhiệt độ được xác định trước. Hơn nữa, ưu tiên là dung môi cũng được hóa hơi và được sử dụng trong phản ứng loại nước (bước tiếp xúc). Điểm sôi của dung môi mà được hóa hơi và được sử dụng trong phản ứng loại nước như được mô tả trên đây tốt hơn là nằm trong khoảng từ 20°C đến 300°C, tốt hơn nữa là từ 80°C đến 250°C, và còn tốt hơn nữa là từ 110°C đến 200°C ở áp suất thường.

Các ví dụ cụ thể về dung môi để dùng trong phản ứng loại nước bao gồm hợp chất pyridin, hợp chất keton, hợp chất ete, hợp chất este và rượu, và tốt hơn là hợp chất pyridin, hợp chất keton, v.v. được sử dụng.

Các ví dụ về hợp chất pyridin, nghĩa là, hợp chất có khung pyridin dùng làm dung môi bao gồm 2-alkylpyridin, 3-alkylpyridin và 4-alkylpyridin như 4-methylpyridin và pyridin. Cụ thể, trong phản ứng loại nước trong đó pyridin có thể được tạo ra ở dạng sản phẩm phụ, khi sử dụng hợp chất pyridin làm dung môi với các điều kiện ưu tiên được thiết lập trước, bước loại bỏ pyridin ở dạng sản phẩm phụ chủ

yếu là không cần thiết.

Hơn nữa, các ví dụ về hợp chất keton dùng làm dung môi bao gồm hợp chất keton vòng như xyclopentanon và xyclohexan và axeton.

Để làm dung môi cho phản ứng loại nước, ưu tiên sử dụng dung môi gồm chỉ một hoặc nhiều chất được chọn từ các hợp chất được mô tả trên đây, nhưng dung môi hỗn hợp chứa thêm hợp chất khác có thể cũng được sử dụng.

(Các điều kiện cho phản ứng loại nước bao gồm bước tiếp xúc)

Như được mô tả trên đây, phương pháp điều chế hợp chất nitril thơm có bước tiếp xúc để đưa hợp chất amit thơm vào tiếp xúc với chất xúc tác trong pha khí trong quá trình phản ứng loại nước.

Trong bước tiếp xúc, nhiệt độ ở đó hợp chất amit thơm, v.v. được đưa vào tiếp xúc với chất xúc tác tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 170°C nhưng nhỏ hơn 300°C . Nhiệt độ này, ví dụ, là lớn hơn hoặc bằng 180°C nhưng nhỏ hơn 290°C , hoặc lớn hơn hoặc bằng 190°C nhưng nhỏ hơn 280°C , tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 210°C nhưng nhỏ hơn 280°C , và còn tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 220°C nhưng nhỏ hơn 260°C . Được cho rằng nhiệt độ ở đó hợp chất amit thơm, v.v. được đưa vào tiếp xúc với chất xúc tác là bằng, ví dụ, nhiệt độ bên trong ống phản ứng (bình chứa phản ứng) mà chất xúc tác được cố định vào đó.

Hơn nữa, thời gian để đưa hợp chất amit thơm vào tiếp xúc với chất xúc tác trong bước tiếp xúc, và trong trường hợp khí trơ, dung môi, v.v. được bao gồm cùng với hợp chất amit thơm, thời gian để đưa khí hỗn hợp của các chế phẩm khí này vào tiếp xúc với chất xúc tác tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 0,001 giây hoặc lớn hơn hoặc bằng 0,005 giây, ví dụ, lớn hơn hoặc bằng 0,01 giây, nhưng ít hơn 10 giây. Thời gian được mô tả trên đây để tiếp xúc với chất xúc tác tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 0,1 giây nhưng ít hơn 5 giây, và còn tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 0,5 giây nhưng ít hơn 2 giây.

Lưu ý rằng thời gian để tiếp xúc với chất xúc tác là thời gian trung bình mà

trong đó khí của hợp chất amit thơm hoặc khí hỗn hợp được mô tả trên đây được cho đi qua lớp chất xúc tác, và nó được tính từ: Thời gian để tiếp xúc với chất xúc tác (giây) = Chiều cao của lớp chất xúc tác trong bình phản ứng (cm) ÷ Vận tốc tuyến tính của khí trong bình phản ứng (cm/giây).

Trong bước tiếp xúc, tỷ số mol giữa tốc độ chảy của hợp chất amit thơm và tốc độ chảy của chế phẩm khí tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1:0 đến 1:200, tốt hơn nữa là từ 1:1 đến 1:100, và còn tốt hơn nữa là từ 1:1 đến 1:20.

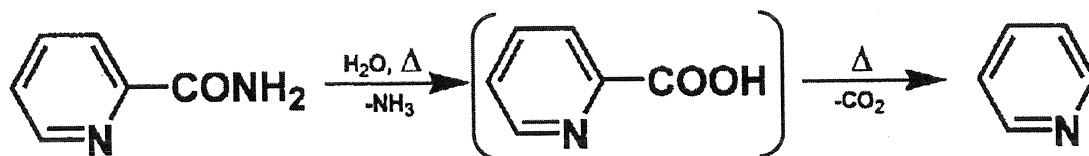
Vận tốc không gian (space velocity, SV) của toàn bộ hợp phần khí trong bước tiếp xúc tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1000 đến 50000 (giờ⁻¹), tốt hơn nữa là từ 1500 đến 30000 (giờ⁻¹), và còn tốt hơn nữa là từ 2000 đến 25000 (giờ⁻¹). Hơn nữa, khi thực hiện bước tiếp xúc ở áp suất giảm, vận tốc không gian (SV) của toàn bộ hợp phần khí tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1000 đến 1000000 (giờ⁻¹), tốt hơn nữa là từ 1500 đến 700000 (giờ⁻¹), và còn tốt hơn nữa là từ 1900 đến 504000 (giờ⁻¹).

Liên quan đến các điều kiện cho phản ứng loại nước, áp suất có thể nằm trong khoảng từ áp suất tăng (ví dụ, 506,5 (kPa)) đến áp suất giảm (ví dụ, 0,1 (kPa)), nhưng không bị giới hạn cụ thể ở đó.

Ví dụ, áp suất phản ứng nằm trong khoảng từ 303,9 đến 0,7 (kPa), tốt hơn là từ 202,6 đến 0,9 (kPa), và tốt hơn nữa là từ 101,3 đến 1,0 (kPa).

Hơn nữa, ưu tiên là hợp chất amit thơm được loại nước khi nó ở dạng lỏng trước khi được hóa hơi. Khi sử dụng rây phân tử làm tác nhân loại nước, loại và dạng của nó không bị giới hạn cụ thể, nhưng ví dụ, rây phân tử loại hình cầu hoặc loại loại viên 3A, 4A, 5A, v.v. thường có khả năng hấp thụ nước cao có thể được sử dụng. Ví dụ, ZEOLUM được sản xuất bởi Tosoh Corporation có thể được sử dụng thích hợp.

(Ví dụ về sản phẩm phụ trong phản ứng loại nước)



Được cho rằng trong phản ứng loại nước của hợp chất amit thơm, pyridin được tạo ra ở dạng sản phẩm phụ thông qua axit carboxylic thơm do sự phân hủy hợp chất amit thơm như được mô tả trên đây. Tuy nhiên, hầu như không có sản phẩm phụ như pyridin được thể hiện trong công thức được mô tả trên đây được tạo ra trong dung dịch phản ứng sau phản ứng loại nước sử dụng bước tiếp xúc của sáng chế.

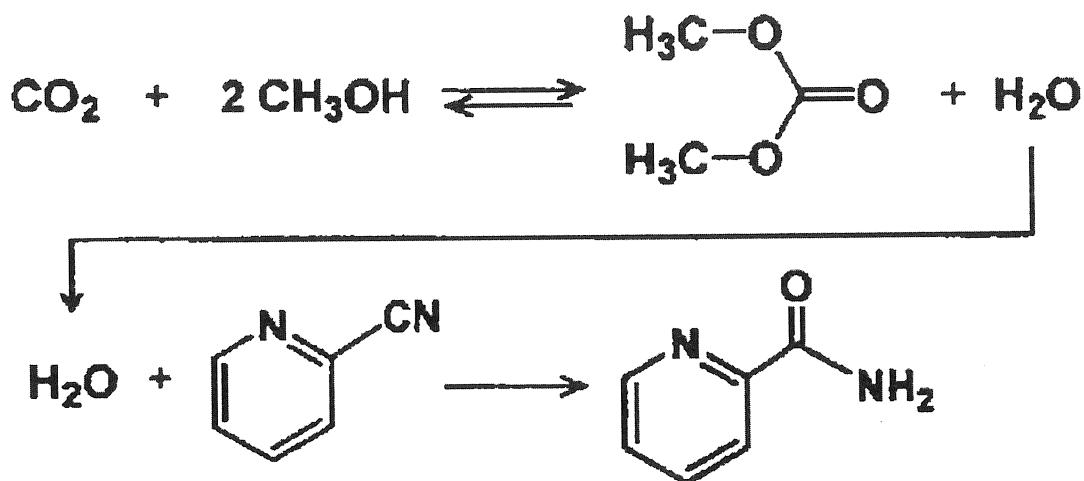
<2. Phương pháp điều chế este cacbonat bằng cách sử dụng hợp chất nitril thơm>

Bằng cách tạo ra bước tiếp xúc trong pha khí cho quá trình tái sinh hợp chất amit thơm thành hợp chất nitril thơm nhờ phản ứng loại nước, tốc độ phản ứng được cải thiện thành công đáng kể để giảm thời gian phản ứng một cách đáng kể. Bằng cách này, có thể thu được sự cân bằng giữa tốc độ tái sinh của hợp chất amit thơm thành hợp chất nitril thơm nhờ phản ứng loại nước và tốc độ tổng hợp của este cacbonat từ CO_2 và rượu bằng cách sử dụng hợp chất nitril thơm, và có thể thiết lập các phản ứng này ở dạng chuỗi các quy trình công nghiệp. Do đó, bằng cách áp dụng phát hiện này vào phương pháp điều chế este cacbonat, các tác giả sáng chế đã thu được thành công phương pháp điều chế este cacbonat được mô tả dưới đây.

(Bước phản ứng thứ nhất)

Bước phản ứng thứ nhất trong phương pháp điều chế este cacbonat của sáng chế bao gồm phản ứng trong đó rượu được cho phản ứng trực tiếp với cacbon dioxit với sự có mặt của chất xúc tác rắn chứa, ví dụ, CeO_2 (xeri oxit), v.v. và hợp chất nitril thơm để điều chế este cacbonat (phản ứng điều chế este cacbonat).

Trong bước này, khi rượu được cho phản ứng với cacbon dioxit, ngoài este cacbonat thì nước cũng được tạo ra, và bằng phản ứng hydrat hóa của hợp chất nitril thơm có mặt trong hệ phản ứng và nước tạo ra, hợp chất amit thơm được điều chế, và nước sinh ra có thể được loại bỏ khỏi hệ phản ứng hoặc được làm giảm. Bằng cách loại bỏ nước khỏi hệ phản ứng theo cách này, quá trình điều chế este cacbonat có thể được thúc đẩy. Ví dụ, quá trình này được thể hiện trong công thức dưới đây.



(Rượu)

Về mặt này, để dùng làm rượu, rượu bất kỳ được chọn từ một hoặc nhiều trong số rượu bậc một, rượu bậc hai và rượu bậc ba có thể được sử dụng. Ví dụ, metanol, etanol, 1-propanol, isopropanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 1-heptanol, 1-octanol, 1-nonanol, rượu allylic, 2-metyl-1-propanol, xyclohexanmetanol, rượu benzylic, etylen glycol, 1,2-propandiol và 1,3-propandiol tốt hơn là được sử dụng vì thu được năng suất cao của sản phẩm và tốc độ phản ứng cao. Trong các trường hợp này, este cacbonat được điều chế lần lượt là dimetyl cacbonat, dietyl cacbonat, dipropyl cacbonat, diisopropyl cacbonat, dibutyl cacbonat, dipentyl cacbonat, dihexyl cacbonat, diheptyl cacbonat, dioctyl cacbonat, dinonan cacbonat, dialyl cacbonat, di-2-metyl-propyl cacbonat, dixyclohexanmetyl cacbonat, dibenzyl cacbonat, etylen cacbonat, 1,2-propylen cacbonat và 1,3-propylen cacbonat.

Hơn nữa, trong bước phản ứng thứ nhất, tốt hơn là rượu có từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon được sử dụng, và tốt hơn nữa là rượu có từ 2 đến 4 nguyên tử cacbon được sử dụng. Cụ thể, khi sử dụng este cacbonat thu được ở dạng nguyên liệu thô là diaryl cacbonat, số nguyên tử cacbon của rượu tốt hơn là được điều chỉnh trong khoảng được mô tả trên đây.

Hơn nữa, trong bước phản ứng thứ nhất, tốt hơn là rượu một lần hoặc rượu hai lần được sử dụng.

(Chất xúc tác để điều chế este cacbonat)

Hơn nữa, trong bước phản ứng thứ nhất trong quá trình điều chế este cacbonat, ưu tiên sử dụng một hoặc cả hai trong số CeO_2 và ZrO_2 làm chất xúc tác rắn. Ví dụ, ưu tiên sử dụng chỉ CeO_2 , chỉ ZrO_2 , hỗn hợp gồm CeO_2 và ZrO_2 , dung dịch rắn hoặc oxit composit của CeO_2 và ZrO_2 hoặc chất tương tự, và được đặc biệt ưu tiên khi sử dụng chỉ CeO_2 . Tỷ số trộn giữa CeO_2 và ZrO_2 trong dung dịch rắn hoặc oxit composit của chúng về cơ bản là 50:50, nhưng có thể được thay đổi thích hợp.

Về mặt này, chất xúc tác để dùng trong bước phản ứng thứ nhất có thể là ở dạng bột hoặc khối đúc, và trong trường hợp khối đúc, nó có thể có dạng bất kỳ trong số dạng hình cầu, dạng viên, dạng hình trụ, dạng vòng, dạng bánh xe, dạng hạt, v.v..

(Cacbon dioxit)

Để dùng làm cacbon dioxit để dùng trong sáng chế, không chỉ cacbon dioxit được điều chế ở dạng khí công nghiệp, mà còn cacbon dioxit được tách và thu hồi từ khí xả của các nhà máy sản xuất nhiều loại sản phẩm khác nhau, nhà máy luyện thép, nhà máy điện, v.v. có thể được sử dụng.

(Dung môi cho phản ứng điều chế este cacbonat)

Trong phản ứng điều chế este cacbonat, ưu tiên sử dụng dung môi có điểm sôi cao hơn so với điểm sôi của hợp chất amit cần điều chế. Tốt hơn nữa là, dung môi trong phản ứng điều chế este cacbonat chứa ít nhất một trong số dialkylbenzen, alkylnaphtalen và diphenylbenzen. Các ví dụ cụ thể về chúng bao gồm Barrel Process Oil B28AN và Barrel Process Oil B30 (được sản xuất bởi Matsumura Oil Co., Ltd.), mỗi loại trong số chúng chứa các hợp phần bao gồm dialkylbenzen, alkylnaphtalen, diphenylbenzen, v.v..

(Tách bằng cách chưng cất)

Sau khi phản ứng, este cacbonat ở dạng sản phẩm chính, hợp chất amit thơm ở dạng sản phẩm phụ, hợp chất nitril thơm chưa phản ứng, và chất xúc tác rắn như CeO_2 được tách riêng bằng cách chưng cất, nhờ đó thu hồi sản phẩm.

(Bước phản ứng thứ hai)

Tiếp theo, trong bước phản ứng thứ hai trong sáng chế, hợp chất amit thơm được tạo ra ở dạng sản phẩm phụ trong bước phản ứng thứ nhất tốt hơn là được tách khỏi hệ thu được sau phản ứng điều chế este cacbonat, và sau đó hợp chất nitril thơm được điều chế nhờ phản ứng loại nước. Bước phản ứng thứ hai tương ứng với phương pháp điều chế hợp chất nitril thơm được mô tả trên đây. Cụ thể là, trong bước phản ứng thứ hai để điều chế este cacbonat, hợp chất nitril thơm được điều chế từ hợp chất amit thơm theo kỹ thuật được mô tả trong cột liên quan đến phương pháp điều chế hợp chất nitril thơm trên đây, nhờ đó tái sinh hợp chất nitril thơm. Do đó, chi tiết về bước phản ứng thứ hai được bỏ qua.

(Tái sử dụng hợp chất nitril thơm)

Hợp chất nitril thơm được tái sinh trong bước phản ứng thứ hai có thể được tái sử dụng trong bước phản ứng thứ nhất (phản ứng hydrat hóa).

Theo sáng chế, như được mô tả trên đây, bằng cách thực hiện phản ứng loại nước của hợp chất amit thơm trong pha khí, hợp chất nitril thơm có thể được tái sinh một cách hữu hiệu từ hợp chất amit thơm trong khi ngăn chặn sự tạo ra sản phẩm phụ. Hơn thế nữa, bằng cách cố định chất xúc tác trong ống phản ứng, bước đưa chất xúc tác vào quá trình tách rắn - lỏng được làm cho trở nên không cần thiết và hợp chất nitril thơm có thể được thu hồi một cách dễ dàng. Bởi vậy, trong sáng chế, có thể tái sinh chọn lọc hợp chất nitril thơm từ hợp chất amit thơm, và để thúc đẩy loạt phản ứng trong khi tách các hợp phần tương ứng chỉ bằng cách chưng cất mà không cần tách rắn - lỏng đối với chất xúc tác. Do đó, quy trình hiệu quả, mà sẽ được mô tả chi tiết sau đây, có thể được thực hiện.

<3. Thiết bị để điều chế este cacbonat>

Sau đây, thiết bị để điều chế este cacbonat để dùng trong sáng chế sẽ được mô tả chi tiết nhờ ví dụ cụ thể. Fig.1 thể hiện ví dụ về thiết bị ưu tiên.

(Bước phản ứng thứ nhất)

Trong bước phản ứng thứ nhất, nguyên liệu thô, nghĩa là, rượu (1-propanol (PrOH); pha lỏng), 2-xyanopyridin (2-CP; pha lỏng) và cacbon dioxit (CO_2 ; pha lỏng, chất này có thể được cấp thông qua máy bơm phụ trợ) được cấp liên tục cho bể dung dịch đệm 1 bằng cách sử dụng đường ống cấp nguyên liệu thô 31, đường ống vận chuyển CO_2 ở phần đỉnh cột thu hồi CO_2 (đường ống vận chuyển CO_2 ở phía đỉnh của cột thu hồi CO_2) 15, đường ống vận chuyển chất lỏng ở phần đỉnh cột thu hồi este cacbonat (đường ống vận chuyển chất lỏng ở phía đỉnh cột thu hồi este cacbonat) 19, và đường ống vận chuyển chất lỏng ở phần đỉnh cột tách amit (đường ống vận chuyển chất lỏng ở phía đỉnh cột tách amit) 21. Dung dịch được trộn này của nguyên liệu thô được tuần hoàn giữa bình phản ứng este cacbonat kiểu dòng chảy tầng cố định 2 trong đó chất xúc tác rắn (pha rắn) gồm một hoặc cả hai trong số CeO_2 và ZrO_2 được cố định vào nguyên liệu đỡ (phần phản ứng thứ nhất) và bể dung dịch đệm 1 thông qua đường ống tuần hoàn dung dịch phản ứng thứ nhất 11 và đường ống tuần hoàn dung dịch phản ứng thứ hai 12 bằng cách sử dụng bơm (không được thể hiện trên hình vẽ), bằng cách đó tổng hợp dipropyl cacbonat (DPrC). Dung dịch phản ứng chứa DPrC được rút liên tục ra khỏi đường ống tuần hoàn dung dịch phản ứng thứ hai 12 với cùng lượng như lượng nguyên liệu thô được cấp vào bể dung dịch đệm 1, được thu hồi bằng cách sử dụng đường ống 13, và phân phối tới bước thu hồi DPrC. PrOH và CO_2 được thu hồi từ dung dịch phản ứng và vận chuyển đến bể dung dịch đệm 1 lần lượt thông qua đường ống vận chuyển chất lỏng ở phần đỉnh cột thu hồi este cacbonat 19 và đường ống vận chuyển CO_2 ở phần đỉnh cột thu hồi CO_2 15, bằng cách đó tái sử dụng chúng. Tại lúc bắt đầu phản ứng, 2-xyanopyridin mới được sử dụng, nhưng 2-xyanopyridin được tái sinh từ 2-picolinamit được tách và tinh chế trong cột tách amit 6 và vận chuyển đến bể dung dịch đệm 1 thông qua đường ống vận chuyển chất lỏng ở phần đỉnh cột tách amit 21, bằng cách đó tái sử dụng hợp chất này.

Để dùng làm thiết bị tổng hợp trực tiếp cho este cacbonat bằng cách sử dụng CeO_2 , ZrO_2 , v.v. làm chất xúc tác rắn (bình phản ứng este cacbonat 2), bình phản ứng

bất kỳ trong số các bình phản ứng dòng như bình phản ứng phân đoạn, bình phản ứng bán phân đoạn, bình phản ứng kiểu bể liên tục và bình phản ứng kiểu ống có thể được sử dụng. Khi chất xúc tác được cố định vào bình phản ứng, không nhất thiết phải lọc và tách chất xúc tác. Vì lý do này, bình phản ứng tầng cố định được ưu tiên.

(Nhiệt độ dung dịch phản ứng)

Nhiệt độ dung dịch phản ứng trong bình phản ứng este cacbonat 2 tốt hơn là nằm trong khoảng từ 50 đến 300°C. Khi nhiệt độ dung dịch phản ứng thấp hơn 50°C, tốc độ phản ứng sẽ thấp, phản ứng tổng hợp este cacbonat và phản ứng hydrat hóa bằng 2-xyanopyridin diễn tiến khó khăn, và sản lượng của este cacbonat có xu hướng là thấp. Khi nhiệt độ dung dịch phản ứng cao hơn 300°C, tốc độ phản ứng của mỗi phản ứng là cao, nhưng este cacbonat lại dễ dàng phân hủy hoặc bị biến chất và 2-picolinamit dễ dàng phản ứng với rượu. Vì lý do này, sản lượng của este cacbonat có xu hướng thấp. Nhiệt độ dung dịch phản ứng tốt hơn nữa là nằm trong khoảng 100 đến 150°C. Tuy nhiên, vì được cho rằng nhiệt độ dung dịch phản ứng lý tưởng thay đổi tùy thuộc vào loại và lượng của chất xúc tác rắn và loại và lượng của nguyên liệu thô (rượu và 2-xyanopyridin), mong muốn là thiết lập thích hợp cho các điều kiện tối ưu. Vì nhiệt độ dung dịch phản ứng ưu tiên nằm trong khoảng từ 100 đến 150°C, mong muốn gia nhiệt sơ bộ nguyên liệu thô (rượu và 2-xyanopyridin) bằng hơi nước hoặc phương pháp tương tự ở giai đoạn ở trước bình phản ứng este cacbonat.

(Áp suất phản ứng)

Áp suất phản ứng trong bình phản ứng este cacbonat 2 tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 20 MPa (tuyệt đối). Khi áp suất phản ứng thấp hơn 0,1 MPa (tuyệt đối), cần có thiết bị giảm áp. Kết quả là, thiết bị trở nên phức tạp và chi phí bị tăng lên, và ngoài ra, cần có điện năng để làm giảm áp suất, dẫn đến việc giảm hiệu suất năng lượng. Khi áp suất phản ứng cao hơn 20 MPa, phản ứng hydrat hóa với 2-xyanopyridin không dễ dàng diễn tiến, dẫn đến sự giảm sản lượng của este cacbonat. Ngoài ra, cần có điện năng để làm tăng áp suất, dẫn đến sự giảm hiệu suất năng lượng.

Từ quan điểm làm tăng sản lượng của este cacbonat, áp suất phản ứng tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 15 MPa (tuyệt đối), và còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1,0 đến 10 MPa (tuyệt đối).

(Lượng 2-xyanopyridin)

2-xyanopyridin để dùng cho phản ứng hydrat hóa tốt hơn là được sử dụng với số lượng mol mà bằng từ 0,1 đến 5 lần số lượng mol lý thuyết của nước được tạo ra ở dạng sản phẩm phụ bởi phản ứng của rượu và CO₂ ở dạng nguyên liệu thô, và mong muốn là nó được đưa vào bình phản ứng trước khi phản ứng. Mong muốn hơn là, số lượng mol của 2-xyanopyridin nằm trong khoảng từ 0,2 đến 3 lần, và đặc biệt mong muốn là từ 0,3 đến 1,5 lần số lượng mol lý thuyết của nước được tạo ra ở dạng sản phẩm phụ bằng phản ứng của rượu và CO₂ ở dạng nguyên liệu thô. Khi số lượng mol của 2-xyanopyridin quá nhỏ, vì lượng 2-xyanopyridin góp phần vào phản ứng hydrat hóa lại nhỏ, nên sản lượng của este cacbonat có thể bị giảm. Trong khi đó, khi 2-xyanopyridin được đưa vào với số lượng mol dư so với rượu làm nguyên liệu thô, phản ứng phụ của 2-xyanopyridin được gia tăng, và do vậy điều này không được mong muốn. Vì được cho rằng các lượng lý tưởng của rượu và 2-xyanopyridin so với chất xúc tác rắn thay đổi phụ thuộc vào loại và lượng của chất xúc tác rắn, loại rượu và tỷ số giữa rượu và 2-xyanopyridin, nên mong muốn thiết lập thích hợp các điều kiện tối ưu.

(Tách các sản phẩm phản ứng)

Tốt hơn, nếu việc tách các sản phẩm phản ứng được thực hiện toàn bộ nhờ phương pháp chưng cất. Sau khi phản ứng trong bình phản ứng este cacbonat 2, dung dịch phản ứng 13 được vận chuyển đến cột thu hồi CO₂ 3. Hỗn hợp gồm PrOH, DPrC, 2-xyanopyridin và 2-picolinamit được thu hồi từ phần đáy của cột thu hồi CO₂ 3 thông qua đường ống vận chuyển chất lỏng ở đáy cột thu hồi CO₂ 14, và CO₂ được thu hồi từ phần đỉnh của cột thu hồi CO₂ 3 thông qua đường ống vận chuyển CO₂ ở phần đỉnh cột thu hồi CO₂ 15. CO₂ đã thu hồi được vận chuyển đến bể dung dịch đậm 1 và được

tái tuần hoàn trong phản ứng trong bình phản ứng este cacbonat 2.

Hỗn hợp được thu hồi từ cột thu hồi CO₂ 3 được vận chuyển đến cột tách tác nhân loại nước 4 thông qua đường ống vận chuyển chất lỏng ở phần đáy cột thu hồi CO₂ 14. Hỗn hợp gồm 2-xyanopyridin và 2-picolinamit được thu hồi từ phần đáy của cột tách tác nhân loại nước 4 thông qua đường ống vận chuyển chất lỏng ở phần đáy cột tách tác nhân loại nước 16, và PrOH và DPrC được thu hồi từ phần đỉnh của cột tách tác nhân loại nước 4 thông qua đường ống vận chuyển chất lỏng ở phần đỉnh của cột tách tác nhân loại nước 17.

Hỗn hợp được thu hồi từ phần đáy của cột tách tác nhân loại nước 4 được vận chuyển đến cột tách amit 6 thông qua đường ống vận chuyển chất lỏng ở phần đáy cột tách tác nhân loại nước 16. 2-picolinamit (20) được thu hồi từ phần đáy của cột tách amit 6, và 2-xyanopyridin được thu hồi từ phần đỉnh của cột tách amit 6. 2-xyanopyridin đã thu hồi được vận chuyển đến bể dung dịch đậm 1 thông qua đường ống vận chuyển chất lỏng ở phần đỉnh cột tách amit 21 và được tái tuần hoàn trong phản ứng trong bình phản ứng este cacbonat 2.

PrOH và DPrC được thu hồi từ phần đỉnh của cột tách tác nhân loại nước 4 được vận chuyển đến cột thu hồi este cacbonat 5 thông qua đường ống vận chuyển chất lỏng ở phần đỉnh của cột tách tác nhân loại nước 17. DPrC được thu hồi từ phần đáy của cột thu hồi este cacbonat 5 thông qua đường ống vận chuyển chất lỏng ở phần đáy cột thu hồi este cacbonat 18, và PrOH được thu hồi từ phần đỉnh của cột thu hồi este cacbonat 5 thông qua đường ống vận chuyển chất lỏng ở phần đỉnh cột thu hồi este cacbonat 19. PrOH đã thu hồi được vận chuyển đến bể dung dịch đậm 1 và được tái tuần hoàn trong phản ứng trong bình phản ứng este cacbonat 2.

(Bước phản ứng thứ hai)

Trong bước phản ứng thứ hai, 2-xyanopyridin được điều chế bằng phản ứng loại nước của 2-picolinamit bình phản ứng pha khí tái sinh nitril 8.

2-picolinamit đã thu hồi từ cột tách amit 6 được vận chuyển đến bộ hóa hơi 7

thông qua đường ống vận chuyển chất lỏng ở phần đáy cột tách amit 20. Tốt hơn, nếu nó được trộn với khí trơ mà là nitơ hoặc khí tương tự, hỗn hợp được gia nhiệt đến nhiệt độ gần điểm sôi của amit để tạo ra khí hoặc khí hỗn hợp gồm khí và giọt nhỏ, và nó được vận chuyển đến bình phản ứng pha khí tái sinh nitril 8 thông qua đường ống nối bộ hóa hơi-bình phản ứng pha khí tái sinh nitril 22. Dạng bộ hóa hơi 7 để hóa hơi hợp chất amit, v.v. không bị giới hạn cụ thể, và dạng bất kỳ trong số bộ hóa hơi kiểu bơm phun, bộ hóa hơi kiểu tiếp xúc, dụng cụ sục khí, v.v. đều có thể được sử dụng.

Trong thiết bị để điều chế hợp chất nitril để dùng trong sáng chế (bình phản ứng pha khí tái sinh nitril 8), 2-picolinamit, và tốt hơn là, khí trơ mà là nitơ hoặc khí tương tự, v.v. được đưa vào tiếp xúc với chất xúc tác chứa oxit kim loại thường được mang trong pha khí để gây ra phản ứng loại nước của 2-picolinamit. Nhờ phản ứng loại nước này, 2-xyanopyridin được điều chế. Khi vận chuyển hợp chất amit, nhằm mục đích ngăn ngừa rắc rối về sự đóng kín, hợp chất amit có thể được hòa tan trong dung môi vận chuyển để vận chuyển chất lỏng. Khi sử dụng dung môi vận chuyển amit, ưu tiên là dung môi này cũng được hóa hơi cùng với amit để thực hiện phản ứng pha khí tái sinh nitril. Trong trường hợp này, hơi dung môi có thể được sử dụng thay vì khí trơ.

Dạng bình phản ứng pha khí tái sinh nitril 8 không bị giới hạn cụ thể. Ưu tiên sử dụng phản ứng pha khí trong đó hợp chất amit ở dạng khí hoặc sương mù được cho chảy qua lớp chất xúc tác cùng với khí trơ và khí tương tự, và thiết bị phản ứng pha khí với tầng cố định, tầng sôi hoặc tầng tương tự có thể được áp dụng.

Bởi vậy, để thúc đẩy hiệu quả phản ứng loại nước bằng cách đưa 2-picolinamit vào tiếp xúc với chất xúc tác, v.v. trong pha khí, các điều kiện phản ứng khác nhau được mô tả trên đây liên quan đến phản ứng loại nước hoặc các điều kiện phản ứng được mô tả trong phần Ví dụ thực hiện sáng chế dưới đây được sử dụng theo cách thích hợp.

Khí hỗn hợp chứa 2-xyanopyridin được vận chuyển từ bình phản ứng pha khí

8 đến thiết bị tách H_2O 9 thông qua đường ống vận chuyển sản phẩm phản ứng pha khí 23. Nước và khí nitơ được tách khỏi khí hỗn hợp trong thiết bị tách H_2O 9, và 2-xyanopyridin và 2-picolinamit được thu hồi được vận chuyển từ thiết bị tách H_2O 9 đến cột tách amit 6 thông qua đường ống vận chuyển có độ sôi cao 24. Hơn nữa, 2-picolinamit được thu hồi từ phần đáy của cột tách amit 6 thông qua đường ống vận chuyển chất lỏng ở phần đáy cột tách amit 20 và được vận chuyển đến bộ hóa hơi 7, và 2-xyanopyridin được thu hồi từ phần đỉnh của cột tách amit 6. 2-xyanopyridin đã thu hồi được vận chuyển đến bể dung dịch đậm 1 thông qua đường ống vận chuyển chất lỏng ở phần đỉnh cột tách amit 21 và được tái tuần hoàn trong phản ứng trong bình phản ứng este cacbonat 2.

Hơn nữa, khí nitơ và nước đã tách trong thiết bị tách H_2O 9 được vận chuyển đến thiết bị thu hồi N_2 10 thông qua đường ống vận chuyển có độ sôi thấp 25, và nước được tách trong thiết bị thu hồi N_2 10 để thu hồi khí nitơ. Nước được tách trong thiết bị thu hồi N_2 10 được vận chuyển đến bên ngoài thiết bị chứa este cacbonat thông qua đường ống vận chuyển nước của thiết bị thu hồi N_2 26. Khí nitơ được thu hồi trong thiết bị thu hồi N_2 10 được vận chuyển đến bộ hóa hơi 7 thông qua đường ống vận chuyển N_2 của thiết bị thu hồi N_2 27, và nó có thể được sử dụng trong phản ứng pha khí. Trong trường hợp sử dụng dung môi vận chuyển hợp chất amit, bước thu hồi dung môi được thực hiện riêng, bằng cách đó tái sử dụng dung môi để vận chuyển hợp chất amit. Dạng của từng thiết bị tách H_2O 9 và thiết bị thu hồi N_2 10 không bị giới hạn cụ thể, và dạng bất kỳ trong số hệ thống làm mát, thiết bị tách màng, v.v. đều có thể được sử dụng.

Như được mô tả trên đây, trong sáng chế, quá trình loại nước của hợp chất amit có thể được thúc đẩy bởi bước tiếp xúc trong pha khí, và ngoài ra, sản phẩm phản ứng và các hợp chất để được tái sử dụng có thể được tách bằng cách chưng cất hoặc phương pháp tương tự mà không cần thực hiện tách rắn - lỏng. Vì lý do này, theo sáng chế, có thể điều chế este cacbonat một cách hiệu quả với số lượng bước điều chế ít

hơn trong khi đơn giản hóa các thiết bị.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả cụ thể hơn nhờ các ví dụ, nhưng sáng chế không bị giới hạn ở đó. Trước tiên, các ví dụ và các ví dụ so sánh về phương pháp điều chế xyanopyridin sẽ được mô tả dưới đây.

(Ví dụ 1)

SiO₂ ở dạng chất mang (được sản xuất bởi Fuji Silysia Chemical Ltd., CARiACT, Q-6 (đường kính chất mang: 0,075 đến 0,15 mm)) được nung sơ bộ ở nhiệt độ 700°C trong khoảng 1 giờ. Sau đó, để mang Cs làm kim loại kiềm, dung dịch nước được điều chế bằng cách sử dụng Cs₂CO₃ (được sản xuất bởi Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) sao cho lượng cuối cùng của kim loại Cs được mang sẽ là 0,5 mmol/g, và SiO₂ được tẩm dung dịch nước. Sau đó, nguyên liệu thu được được sấy ở 110°C trong khoảng 6 giờ và sau đó được nung ở 500°C trong khoảng 3 giờ, nhờ đó thu được chất xúc tác Cs₂O/SiO₂.

Ống phản ứng 40 được làm bằng SUS 304 có đường kính trong bằng 10,7 mm và độ dài bằng 30 cm được nạp chất xúc tác được điều chế bằng phương pháp điều chế được mô tả trên đây (xem Fig.2). Hơn nữa, ngay bên trên ống phản ứng 40, khoang hóa hơi 42 được làm bằng SUS 304 có đường kính trong bằng 10,7 mm và độ dài bằng 30 cm được nạp vòng Raschig được bố trí.

10 g 2-picolinamit (2-PA) được hòa tan trong 4-methylpyridin dùng làm dung môi vận chuyển (90 g), và hỗn hợp được đưa vào bình chứa nguyên liệu thô 44. Bình chứa nguyên liệu thô 44 được đặt lên cân chính xác, ống hút có bộ lọc được thả vào dung dịch nguyên liệu thô, và cân được làm thăng bằng.

Nitơ được thổi qua khoang hóa hơi 42 nối với bình chứa nguyên liệu thô 44, và ống phản ứng 40 ở tốc độ chảy 1000 ml/phút, và khoang hóa hơi 42 và ống phản ứng 40 được gia nhiệt đến 230°C lần lượt bằng bộ gia nhiệt dạng vỏ 46 và 48. Hơn nữa, đường ống 50 để nạp nitơ và đường ống ở phía đầu ra của ống phản ứng 40 được

giữ ở 150°C. Để thu hồi sản phẩm phản ứng, bình chứa có bẫy làm nguội bằng nước 52 được bố trí ở tầng thứ nhất, bình chứa có bẫy làm lạnh bằng nước đá khô/metanol 54 được bố trí ở tầng thứ hai, và bình chứa có bẫy làm lạnh bằng nitơ lỏng (không được thể hiện trên hình vẽ) được bố trí ở tầng cuối.

Sau khi nhiệt độ của lớp chất xúc tác trở nên ổn định, máy bơm kiểu trụ trượt 56 được khởi động, và phản ứng được thực hiện trong thời gian được mô tả trong cột thời gian tiếp xúc chất xúc tác trong bảng dưới đây. Trong quá trình phản ứng, sự tạo áp suất dư được ngăn ngừa bởi bộ giới hạn áp suất 58 sao cho áp suất trong hệ phản ứng của thiết bị điều chế xyanopyridin được thể hiện trên Fig.2 không vượt quá 506,5 (kPa).

Các điều kiện cho phản ứng tiếp xúc được mô tả trên đây (phản ứng loại nước) là như được thể hiện trong bảng 1. Sau khi phản ứng được hoàn thành, sản phẩm phản ứng thu được được thu hồi và được phân tích bằng GC-FID.

Các điều kiện phân tích đối với các kết quả của phản ứng tiếp xúc (phản ứng loại nước) là như được thể hiện dưới đây.

[Các điều kiện phân tích]

Shimadzu GC-2014, cột: TC-17 (chiều dài: 30 m, đường kính trong: 0,25 mmID, độ dày của pha lỏng: 0,25 μ m)

Nhiệt độ của khoang hóa hơi: 250°C, Bộ dò: 260°C, Chất mang He: 175 kPa, Tốc độ chảy của cột: 2,5 ml/phút, Tỷ lệ chia: 50

Chương trình nhiệt độ: [giữ ở 70°C trong 5 phút]→[tăng nhiệt đến 190°C, 12°C/phút]→[giữ ở 190°C trong 5 phút]→[tăng nhiệt đến 250°C, 12°C/phút]→[giữ ở 250°C trong 10 phút]

[năng suất qua 24 giờ cho mỗi 1 g chất xúc tác (mmol/24 giờ·g)] =

(Lượng sản phẩm thu hồi sau phản ứng 24 giờ (mmol))/(Lượng chất xúc tác (g))

[Vận tốc không gian: SV (giờ⁻¹)] =

$(\text{Lượng khí đi qua lớp chất xúc tác (l·giờ}^{-1})/(\text{Lượng chất xúc tác (l)})$

Lượng khí: tổng thể tích các khí nitơ, 2-PA và dung môi (l·giờ⁻¹)

[Chiều cao nhồi chất xúc tác (chiều cao của lớp chất xúc tác trong bình phản ứng)]:
chiều cao của chất xúc tác được nhồi trong ống phản ứng (cm)

[Thời gian tiếp xúc chất xúc tác (giây)] =

$[\text{Chiều cao nhồi chất xúc tác (cm)}]/[\text{Vận tốc tuyến tính (vận tốc tuyến tính của khí trong bình phản ứng) (cm/giây)}]$

[Đường kính chất mang của chất xúc tác]

Giá trị đường kính chất mang của chất xúc tác được đo dựa trên phương pháp này: Các yêu cầu chung đối với việc thử nghiệm được xác định trong JIS Z 8815.
(Các ví dụ 2-15)

Trong Ví dụ 2 hoặc các ví dụ sau đó, phản ứng được thực hiện theo cách tương tự với cách ở Ví dụ 1, ngoại trừ các điều kiện được thay đổi như được thể hiện ở bảng 1. Kết quả được thể hiện ở bảng 1.

Ở mỗi ví dụ trong số các ví dụ và các ví dụ so sánh, hợp phần hoạt tính của chất xúc tác là Cs₂O; CARiACT Q-6 (hợp phần chính là SiO₂) được sản xuất bởi Fujisilysia Chemical Ltd. được sử dụng làm chất mang; và lượng kim loại hoạt động được mang bởi chất xúc tác (lượng mang trong quá trình chuyển hóa kim loại của loại hoạt động dựa trên tổng trọng lượng chất xúc tác) là 0,5 mmol/g. Hơn nữa, trong mỗi ví dụ trong số các ví dụ và các ví dụ so sánh, 2-picolinamit (2-PA) được sử dụng làm hợp chất amit thơm.

(Ví dụ 16)

Không giống với các ví dụ 1-15, trong ví dụ 16, phản ứng tiếp xúc (phản ứng loại nước) của hợp chất amit thơm được thực hiện ở áp suất giảm. Cụ thể là, ví dụ này được thực hiện như được mô tả dưới đây.

100 g 2-picolinamit (2-PA) được hòa tan trong xyclopentanon dùng làm dung môi vận chuyển (900 g), và hỗn hợp được đưa vào bình chứa nguyên liệu thô.

Nitơ được thổi qua đường phản ứng (từ bơm phun 62 đến bẫy 64 được thể hiện trên Fig.3) nối với bình chứa nguyên liệu thô 60 ở tốc độ chảy 1000 ml/phút. Sau khi việc nạp nitơ được dừng lại, bơm chân không 66 được nối với bẫy 64, và áp suất trong hệ phản ứng được giảm đến 0,5 kPa. Bộ hóa hơi 68 và bình phản ứng 70 lần lượt được gia nhiệt đến 220°C bằng lò điện (không được thể hiện trên hình vẽ). Hơn nữa, đường ống ở phía đầu ra của đường phản ứng được gia nhiệt đến 150°C bằng cách sử dụng bộ gia nhiệt dạng dải (không được thể hiện trên hình vẽ). Để thu hồi sản phẩm phản ứng, bình chứa có bẫy làm lạnh bằng nước đá khô/metanol 64 được bố trí (bẫy phân đoạn thứ nhất 64A và bẫy thu hồi 64B trên Fig.3), và tiếp theo đó, bình chứa có bẫy làm lạnh bằng nitơ lỏng (không được thể hiện trên hình vẽ) được bố trí.

Sau khi nhiệt độ của lớp chất xúc tác (không được thể hiện trên hình vẽ) đặt trong bình phản ứng 70 trở nên ổn định, máy bơm kiểu trụ trượt 72 được khởi động, và phản ứng được thực hiện. Trong 90 phút từ lúc khi bên trong của lớp chất xúc tác đạt được trạng thái ổn định, sản phẩm phản ứng được thu hồi bằng bẫy thu hồi 64B. Trong quá trình phản ứng, áp suất trong hệ phản ứng của thiết bị điều chế xyanopyridin được thể hiện trên Fig.3 được điều khiển bằng bộ điều khiển giảm áp 74 và van kim 76. Lưu ý rằng cho đến khi bên trong của lớp chất xúc tác đạt được trạng thái ổn định, và sau khi sản phẩm phản ứng được thu hồi bằng bẫy thu hồi 64B sau khi bên trong của lớp chất xúc tác đạt được trạng thái ổn định, sản phẩm phản ứng được thu hồi bằng bẫy phân đoạn thứ nhất 64A.

Các điều kiện cho phản ứng tiếp xúc được mô tả trên đây (phản ứng loại nước) là như được thể hiện trong bảng 1. Sau khi phản ứng được hoàn thành, sản phẩm phản ứng thu được được thu hồi và được phân tích bằng GC-FID.

(Các ví dụ 17-21)

Trong ví dụ 17 hoặc ví dụ sau đó, phản ứng được thực hiện theo cách tương tự

với cách ở Ví dụ 16, ngoại trừ các điều kiện được thay đổi như được thể hiện ở bảng 1.

Kết quả của các ví dụ 1-21 được thể hiện trong bảng 1 dưới đây.

Bảng 1

Ví dụ	Đường kính chất mang	Lượng chất xúc tác	Chiều cao nhồi chất xúc tác	Dung môi vận chuyển	Tốc độ chảy của N2	Tốc độ cháy theo mol			Vận tốc không gian	Vận tốc tuyến tính	Thời gian tiếp xúc chất xúc tác	Nhiệt độ của khoang hóa hơi	Nhiệt độ của ống phản ứng	Áp suất phản ứng	2-CP mmol/giờ	pyridin mmol/giờ	Năng suất qua 24 giờ đối với 1 g chất xúc tác
						2-PA	Dung môi vận chuyển	N2									
	mm	g	cm		ml/phút	mmol/giờ	mmol/giờ	mmol/giờ	giờ-1	cm/giấy	giấy	°C	°C	kPa			
1	0,075 đến 0,15	1,7990	3,89	4-metylpyridin	1000	33,8	398	2679	19905	21,5	0,18	230	225	303,9	9,6	0,0	128
2	0,075 đến 0,15	1,7990	3,89	4-metylpyridin	1000	33,8	399	2679	19911	21,5	0,18	250	247	303,9	18,7	0,0	250
3	0,075 đến 0,15	1,7990	3,89	4-metylpyridin	1000	78,9	414	2679	20300	21,9	0,18	230	225	303,9	16,7	0,0	223
4	0,075 đến 0,15	1,7990	3,89	4-metylpyridin	1080	32,6	171	2893	19820	21,4	0,18	230	225	303,9	10,9	0,0	145
5	1,7 đến 4,0	9,0020	15,57	4-metylpyridin	1000	38,0	447	2679	5062	21,9	0,71	230	225	101,3	10,7	0,0	28,6
6	1,7 đến 4,0	9,0020	15,57	-	1000	19,5	0	2679	4317	18,7	0,83	250	247	101,3	11,5	0,0	30,8
7	1,7 đến 4,0	9,0020	15,57	-	1000	90,1	0	2679	4430	19,2	0,81	250	248	101,3	23,1	0,0	61,5
8	1,7 đến 4,0	2,1500	3,89	xycllopentanon	250	697	954	670	14851	16,1	0,24	250	243	101,3	22,2	0,0	248,3
9	1,7 đến 4,0	2,1500	3,89	xycllopentanon	0	378	337	0	4576	4,9	0,79	250	245	101,3	9,5	0,0	106,3
10	1,7 đến 4,0	2,1500	3,89	xycllopentanon	0	93	68	0	1028	1,1	3,50	250	245	101,3	2,9	3,6	31,8
																	39,96

11	1,7 đến 4,0	2,1500	3,89	xyclopentanon	0	61	629	0	4417	4,8	0,82	265	259	101,3	1,7	0,0	18,7	0,00
12	1,7 đến 4,0	2,1500	3,89	xyclopentanon	225	45	60	603	4530	4,9	0,79	255	249	101,3	0,6	0,0	6,3	0,00
13	1,7 đến 4,0	9,0020	15,57	xyclopentanon	1000	26	34	2679	4382	19,0	0,82	250	247	101,3	13,4	0,0	35,7	0,00
14	1,7 đến 4,0	9,0020	15,57	xyclopentanon	1000	65	85	2679	4527	19,6	0,80	250	246	101,3	23,6	0,0	63,0	0,00
15	1,7 đến 4,0	9,0020	15,57	xyclopentanon	1000	178	238	2679	4951	21,4	0,73	250	246	101,3	38,7	0,0	103,1	0,00
16	1,7 đến 4,0	250,17	32,5	xyclopentanon	0	97	1191	0	8133	73	0,44	188	224	1,4	58,5	0,7	5,6	0,066
17	1,7 đến 4,0	250,17	32,5	xyclopentanon	0	88	1117	0	9835	89	0,37	168	186	1,0	18,9	0,1	1,8	0,007
18	1,7 đến 4,0	250,17	32,5	xyclopentanon	0	119	470	0	1923	17	1,87	165	185	2,1	21,8	1,1	2,1	0,109
19	1,7 đến 4,0	250,17	32,5	xyclopentanon	0	81	127	0	2404	22	1,50	166	187	0,7	10,9	0,4	1,0	0,039
20	0,075 đến 0,15	5,04	0,7	xyclopentanon	0	88	1118	0	503741	95	0,01	186	220	1,0	6,4	0	30,7	0,00
21	0,075 đến 0,15	15,3	2,1	xyclopentanon	0	89	1137	0	189040	109	0,02	185	225	0,9	10,7	0	16,7	0,00

(Các ví dụ so sánh 1-9)

Trong các ví dụ so sánh 1-9, dung môi được sử dụng để loại bỏ nước được tạo ra bởi phản ứng ra bên ngoài hệ phản ứng, và phản ứng loại nước được thực hiện trong pha lỏng.

(Ví dụ so sánh 1)

SiO₂ ở dạng chất mang (được sản xuất bởi Fuji Silysia Chemical Ltd., CARiACT, Q-6 (đường kính chất mang: 0,075 đến 0,15 mm)) được nung sơ bộ ở 700°C trong khoảng 1 giờ. Sau đó, để mang Cs làm kim loại kiềm, dung dịch nước được điều chế bằng cách sử dụng Cs₂CO₃ (được sản xuất bởi Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) sao cho lượng cuối cùng của kim loại Cs được mang sẽ là 0,5 mmol/g, và SiO₂ được tẩm dung dịch nước. Sau đó, nguyên liệu thu được được sấy ở 110°C trong khoảng 6 giờ và sau đó được nung ở 500°C trong khoảng 3 giờ, nhờ đó thu được chất xúc tác Cs₂O/SiO₂.

Tiếp theo, bình đáy tròn có ba cổ được sử dụng làm bình phản ứng, và thanh khuấy từ, chất xúc tác Cs₂O/SiO₂ được mô tả trên đây, 2-picolinamit (được sản xuất bởi Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) và 1,3-dimethoxybenzen (được sản xuất bởi Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) được đưa vào bình phản ứng.

Hơn nữa, nhiệt kế và ống làm nguội bằng không khí chứa 10 g rây phân tử 4A được lắp vào bình phản ứng, và bộ ngưng tụ Liebig được lắp vào đầu trên của ống làm nguội bằng không khí để tạo ra thiết bị phản ứng.

Tiếp theo, dung dịch phản ứng được gia nhiệt ở áp suất thường và được giữ ở trạng thái sôi, và nước ở dạng sản phẩm phụ được hấp phụ vào rây phân tử mà không bị đưa trở lại bình phản ứng để thực hiện quá trình loại nước, nhờ đó thực hiện phản ứng.

Phản ứng được bắt đầu khi dung dịch phản ứng bắt đầu sôi, và phản ứng được thực hiện trong 24 giờ.

Sau khi phản ứng, nhiệt độ được làm giảm đến nhiệt độ trong phòng. Dung

dịch phản ứng được lấy mẫu và pha loãng hai lần bằng etanol, và 1-hexanol được thêm vào đó làm chất chuẩn nội. Chất thu được được phân tích định tính bằng sắc ký khí - khối phổ (gas chromatograph-mass spectrometer, GC-MS) và phân tích định lượng bằng GC-FID.

(Các ví dụ so sánh 2-7)

Trong các ví dụ so sánh 2-7, phản ứng được thực hiện theo cách tương tự với cách ở Ví dụ so sánh 1, ngoại trừ các điều kiện được thay đổi như được thể hiện ở bảng 2.

(Các ví dụ so sánh 8-9)

Trong các ví dụ so sánh 8-9, các điều kiện được thay đổi như được thể hiện ở bảng 2, và ngoài ra, cấu hình thiết bị và các điều kiện phản ứng được thay đổi như được mô tả dưới đây, nhờ đó thực hiện phản ứng.

SiO₂ ở dạng chất mang (được sản xuất bởi Fuji Silysia Chemical Ltd., CARiACT, Q-6 (đường kính chất mang: 0,075 đến 0,15 mm)) được tạo kích thước cỡ rây nhỏ hơn hoặc bằng 100 mesh và được nung sơ bộ ở 700°C trong khoảng 1 giờ. Sau đó, để mang Cs làm kim loại kiềm, dung dịch nước được điều chế bằng cách sử dụng Cs₂CO₃ (được sản xuất bởi Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) sao cho lượng cuối cùng của kim loại Cs được mang sẽ là 0,5 mmol/g, và SiO₂ được tẩm dung dịch nước. Sau đó, nguyên liệu thu được được sấy ở 110°C trong khoảng 6 giờ và sau đó được nung ở 500°C trong khoảng 3 giờ, nhờ đó thu được chất xúc tác Cs₂O/SiO₂.

Tiếp theo, bình đáy tròn có ba cổ được sử dụng làm bình phản ứng, và thanh khuấy từ, chất xúc tác Cs₂O/SiO₂ được mô tả trên đây, 2-picolinamit (được sản xuất bởi Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) và diphenyl ete (được sản xuất bởi Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) được đưa vào bình phản ứng.

Hơn nữa, nhiệt kế và ống làm nguội bằng không khí thứ nhất dùng làm cột chưng cất được lắp vào bình phản ứng, đầu chưng cất lắp với nhiệt kế được gắn vào đầu trên của ống làm nguội bằng không khí thứ nhất, và ống làm nguội bằng không

khí thứ hai, thùng chứa và bơm chân không được nối với đầu chung cất để tạo ra thiết bị phản ứng chung cất. Lưu ý rằng bộ gia nhiệt dạng dải được quấn quanh ống làm nguội bằng không khí thứ nhất để điều chỉnh nhiệt độ. Hơn nữa, bẫy làm lạnh được làm lạnh bằng nitơ lỏng để thu hồi pyridin được hóa hơi.

Tiếp theo, áp suất trong thiết bị phản ứng chung cất được giảm đến 13,3 kPa (100 Torr) bằng cách sử dụng bơm chân không. Ống làm nguội bằng không khí thứ nhất được gia nhiệt đến 60°C, nhiệt độ này cao hơn điểm sôi của nước và thấp hơn điểm sôi của diphenyl ete ở áp suất phản ứng. Dung dịch phản ứng được duy trì ở trạng thái sôi ở 184°C, vốn cao hơn hoặc bằng điểm sôi của diphenyl ete và thấp hơn điểm sôi của 2-picolinamit ở áp suất phản ứng. Bằng cách điều chỉnh nhiệt độ theo cách này, diphenyl ete được hóa hơi một phần trong hệ phản ứng được làm nguội trong ống làm nguội bằng không khí thứ nhất và được đưa trở về bình phản ứng trong khi nước ở dạng sản phẩm phụ được chung cất ra bên ngoài hệ thống mà không bị đưa trở về bình phản ứng, nhờ đó thực hiện phản ứng.

Phản ứng được bắt đầu khi dung dịch phản ứng bắt đầu sôi, và phản ứng được thực hiện trong 24 giờ.

Sau khi phản ứng, nhiệt độ được làm giảm đến nhiệt độ trong phòng. Dung dịch phản ứng được lấy mẫu và pha loãng hai lần bằng ethanol, và 1-hexanol được thêm vào đó làm chất chuẩn nội. Chất thu được được phân tích định tính bằng sắc ký khí - khối phổ (gas chromatograph-mass spectrometer, GC-MS) và phân tích định lượng bằng GC-FID.

Kết quả của các ví dụ so sánh 1-9 được thể hiện trong bảng 2 dưới đây.

Bảng 2

Ví dụ so sánh	Đường kính chất mang	Lượng chất xúc tác	Dung môi pha lỏng	Lượng dung môi ml	Lượng chất nền mmol	Nhiệt độ của dung dịch phản ứng °C	Áp suất phản ứng kPa	2-CP mmol	Pyridin mmol	Năng suất qua 24 giờ đối với 1g chất xúc tác	
	mm	g								2-CP mmol/g·24giờ	Pyridin mmol/g·24giờ
1	0,075 đến 0,15	0,31	1,3-dimethoxybenzen	60	15,0	215 (sôi)	101,3	10,4	0,13	33,5	0,42
2	0,075 đến 0,15	0,31	1,2,3,4-tetrahydronaphtalen	60	15,0	210 (sôi)	101,3	8,47	0,10	27,3	0,31
3	0,075 đến 0,15	0,31	1,2-dimethoxybenzen	60	15,0	210 (sôi)	101,3	8,18	0,07	26,4	0,22
4	0,075 đến 0,15	0,31	1,3,5-trimethoxybenzen	60	15,0	203 (không sôi)	101,3	2,27	0,15	7,32	0,49
5	0,075 đến 0,15	0,31	1,3,5-trimethylbenzen	60	15,0	165 (sôi)	101,3	2,70	0,00	8,7	0,00
6	1,7 đến 4,0	0,31	1,3,5-trimethylbenzen	60	15,0	165 (sôi)	101,3	0,29	0,00	0,9	0,00
7	1,7 đến 4,0	3,0	1,3,5-trimethylbenzen	60	15,0	165 (sôi)	101,3	5,00	0,015	1,67	0,005
8	0,075 đến 0,15	1,0	Diphenyl ete	200	48,0	181 (sôi)	13,3	23,4	0,14	23,4	0,14
9	1,7 đến 4,0	1,0	Diphenyl ete	200	48,0	181 (sôi)	13,3	2,47	0,015	2,47	0,015

Các phương án ưu tiên của sáng chế được mô tả chi tiết trên đây có dựa vào các hình vẽ kèm theo, nhưng sáng chế không bị giới hạn ở các ví dụ này. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực của sáng chế sẽ nhận ra rõ ràng các ví dụ bất kỳ trong số các ví dụ được thay đổi hoặc cải biến trong phạm vi của ý tưởng kỹ thuật được nêu trong các điểm yêu cầu bảo hộ, và được hiểu rằng các ví dụ được thay đổi hoặc cải biến như vậy được bao gồm một cách đầy đủ trong phạm vi kỹ thuật của sáng chế.

Mô tả các số chỉ dẫn

- 1 bể dung dịch đệm (CO_2 , PrOH, DPrC, 2-CP, 2-PA)
- 2 bình phản ứng este cacbonat (CO_2 , PrOH, DPrC, 2-CP, 2-PA, chất xúc tác cố định)
- 3 cột thu hồi CO_2 (CO_2 , PrOH, DPrC, 2-CP, 2-PA)
- 4 cột tách tác nhân loại nước (PrOH, DPrC, 2-CP, 2-PA)
- 5 cột thu hồi este cacbonat (PrOH, DPrC)
- 6 cột tách amit (2-CP, 2-PA)
- 7 bộ hóa hơi (N_2 , 2-PA)
- 8 bình phản ứng pha khí tái sinh nitril (N_2 , H_2O , 2-CP, 2-PA, chất xúc tác)
- 9 thiết bị tách H_2O (N_2 , H_2O , 2-CP, 2-PA)
- 10 thiết bị thu hồi N_2 (N_2 , H_2O)
- 11 đường ống tuần hoàn dung dịch phản ứng thứ nhất (CO_2 , PrOH, DPrC, 2-CP, 2-PA)
- 12 đường ống tuần hoàn dung dịch phản ứng thứ hai (CO_2 , PrOH, DPrC, 2-CP, 2-PA)
- 13 đường ống rút dung dịch phản ứng (CO_2 , PrOH, DPrC, 2-CP, 2-PA)
- 14 đường ống vận chuyển chất lỏng ở phần đáy cột thu hồi CO_2 (PrOH, DPrC, 2-CP, 2-PA)
- 15 đường ống vận chuyển CO_2 ở phần đỉnh cột thu hồi CO_2 (CO_2)

- 16 đường ống vận chuyển chất lỏng ở phần đáy cột tách tác nhân loại nước (2-CP, 2-PA)
- 17 đường ống vận chuyển chất lỏng ở phần đỉnh của cột tách tác nhân loại nước (PrOH, DPrC)
- 18 đường ống vận chuyển chất lỏng ở phần đáy cột thu hồi este cacbonat (DPrC)
- 19 đường ống vận chuyển chất lỏng ở phần đỉnh cột thu hồi este cacbonat (PrOH)
- 20 đường ống vận chuyển chất lỏng ở phần đáy cột tách amit (2-PA)
- 21 đường ống vận chuyển chất lỏng ở phần đỉnh cột tách amit (2-CP)
- 22 đường ống nối bộ hóa hơi- bình phản ứng pha khí tái sinh nitril (N_2 , 2-PA)
- 23 đường ống vận chuyển sản phẩm phản ứng pha khí (N_2 , H_2O , 2-CP, 2-PA)
- 24 đường ống vận chuyển có độ sôi cao của thiết bị tách H_2O (2-CP, 2-PA)
- 25 đường ống vận chuyển có độ sôi thấp của thiết bị tách H_2O (N_2 , H_2O)
- 26 đường ống vận chuyển nước của thiết bị thu hồi N_2 (H_2O)
- 27 đường ống vận chuyển N_2 của thiết bị thu hồi N_2 (N_2)
- 31 đường ống cấp nguyên liệu thô (CO_2 , PrOH)
- 40 ống phản ứng
- 42 khoang hóa hơi
- 44 bình chứa nguyên liệu thô
- 46, 48 bộ gia nhiệt dạng vỏ
- 50 đường ống nạp khí nito
- 52 bình chứa có bể làm nguội bằng nước
- 54 bình chứa có bể làm lạnh bằng nước đá khô/metanol
- 56 máy bơm kiểu trụ trượt
- 58 bộ giới hạn áp suất
- 60 bình chứa nguyên liệu thô
- 62 bơm phun
- 64 bể

- 64A bẫy phân đoạn thứ nhất
- 64B bẫy thu hồi
- 66 bơm chân không
- 68 bộ hóa hơi
- 70 bình phản ứng
- 72 máy bơm kiểu trụ trượt
- 74 bộ điều khiển giảm áp
- 76 van kim

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp điều chế hợp chất nitril thơm, phương pháp này bao gồm bước phản ứng loại nước, trong đó hợp chất amit thơm được loại nước,

phương pháp này có bước tiếp xúc để đưa hợp chất amit thơm vào tiếp xúc với chất xúc tác ở pha khí trong quá trình phản ứng loại nước, trong đó:

chất xúc tác bao gồm kim loại kiềm, và

trong bước tiếp xúc, nhiệt độ ở đó hợp chất amit thơm được đưa vào tiếp xúc với chất xúc tác trong pha khí là lớn hơn hoặc bằng 170°C nhưng nhỏ hơn 300°C .

2. Phương pháp điều chế hợp chất nitril thơm theo điểm 1, trong đó chất xúc tác bao gồm oxit của kim loại kiềm.

3. Phương pháp điều chế hợp chất nitril thơm theo điểm 1 hoặc 2, trong đó hợp chất amit thơm bao gồm ít nhất là hợp chất heteroaryl amit, và trong đó hợp chất nitril thơm bao gồm ít nhất là hợp chất heteroaryl nitril.

4. Phương pháp điều chế hợp chất nitril thơm theo điểm 3, trong đó hợp chất heteroaryl amit bao gồm 2-picolinamit, và trong đó hợp chất heteroaryl nitril bao gồm 2-xyanopyridin.

5. Phương pháp điều chế hợp chất nitril thơm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó trong bước tiếp xúc, khí trơ và/hoặc dung môi ở trạng thái hóa hơi được tiếp tục đưa vào tiếp xúc với chất xúc tác.

6. Phương pháp điều chế hợp chất nitril thơm theo điểm 5, trong đó khí trơ bao gồm ít nhất là khí nitơ.

7. Phương pháp điều chế hợp chất nitril thơm theo điểm 5 hoặc 6, trong đó điểm sôi của dung môi ở áp suất thường nằm trong khoảng từ 20°C đến 300°C .

8. Phương pháp điều chế hợp chất nitril thơm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 5 đến 7, trong đó dung môi có tính tương hợp với hợp chất amit thơm.

9. Phương pháp điều chế hợp chất nitril thơm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 5

đến 8, trong đó dung môi chứa hợp chất pyridin và/hoặc hợp chất keton mà đóng vai trò làm dung môi.

10. Phương pháp điều chế hợp chất nitril thơm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 9, trong đó trong bước tiếp xúc, nhiệt độ ở đó hợp chất amit thơm được đưa vào tiếp xúc với chất xúc tác trong pha khí là lớn hơn hoặc bằng 180°C nhưng nhỏ hơn 290°C .

11. Phương pháp điều chế hợp chất nitril thơm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 10, trong đó thời gian để đưa hợp chất amit thơm vào tiếp xúc với chất xúc tác trong pha khí là lớn hơn hoặc bằng 0,001 giây nhưng nhỏ hơn 10 giây.

12. Phương pháp điều chế este cacbonat, phương pháp này có:

bước phản ứng thứ nhất mà bao gồm: phản ứng điều chế este cacbonat trong đó rượu được cho phản ứng với cacbon dioxid với sự có mặt của hợp chất nitril thơm để tạo ra este cacbonat và nước, và phản ứng hydrat hóa trong đó hợp chất nitril thơm được hydrat hóa với nước sinh ra để điều chế hợp chất amit thơm; và

bước phản ứng thứ hai trong đó hợp chất amit thơm được tách khỏi hệ phản ứng của bước phản ứng thứ nhất và sau đó, hợp chất amit thơm được tái sinh thành hợp chất nitril thơm nhờ phản ứng loại nước để loại nước hợp chất amit thơm theo phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 11,

trong đó ít nhất một phần hợp chất nitril thơm được tái sinh trong bước phản ứng thứ hai được sử dụng trong bước phản ứng thứ nhất.

13. Phương pháp điều chế este cacbonat theo điểm 12, trong đó chất xúc tác bao gồm xeri oxit được sử dụng trong phản ứng điều chế este cacbonat.

14. Phương pháp điều chế este cacbonat theo điểm 12 hoặc 13, trong đó rượu bao gồm rượu có từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon.

FIG.1

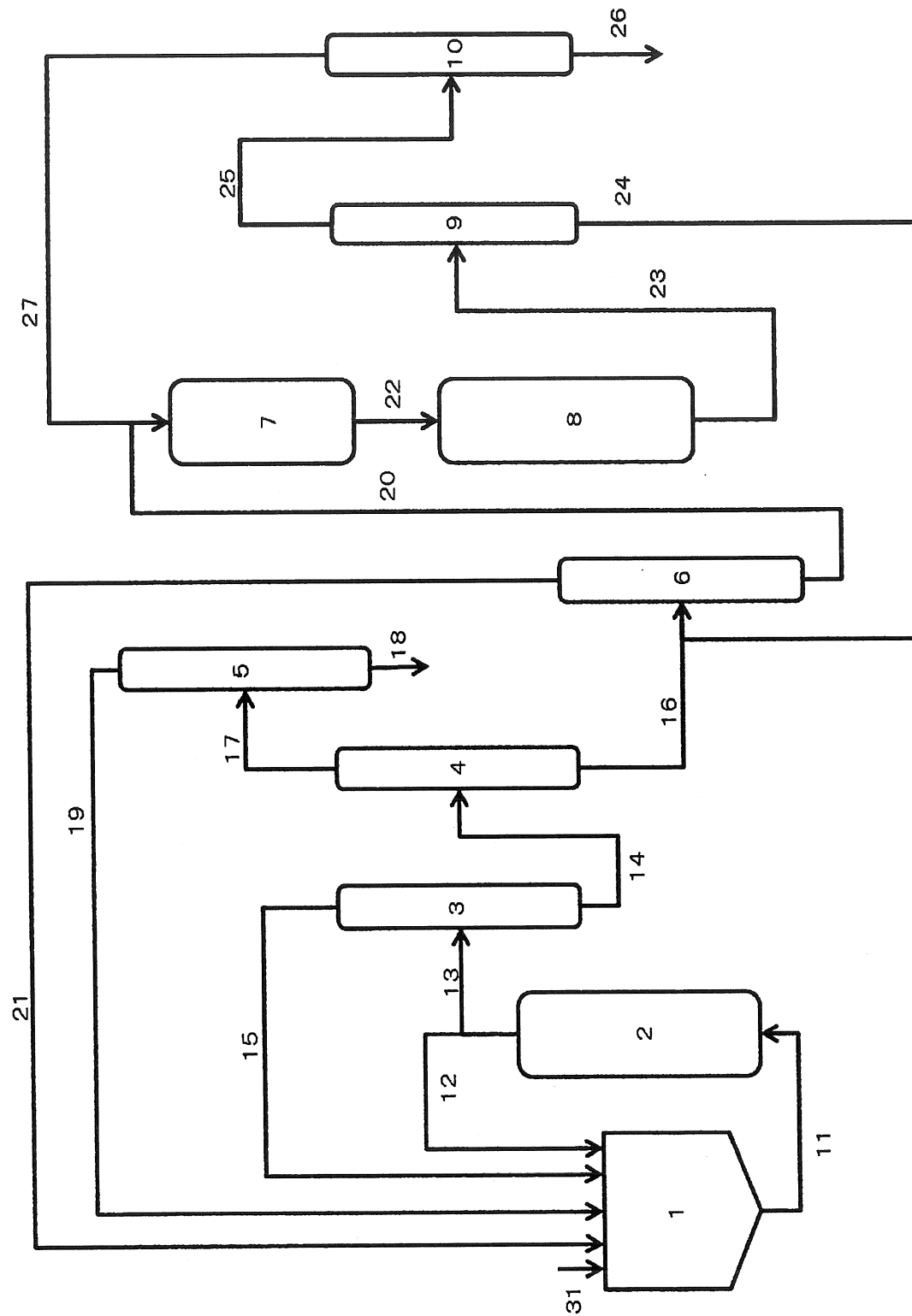


FIG.2

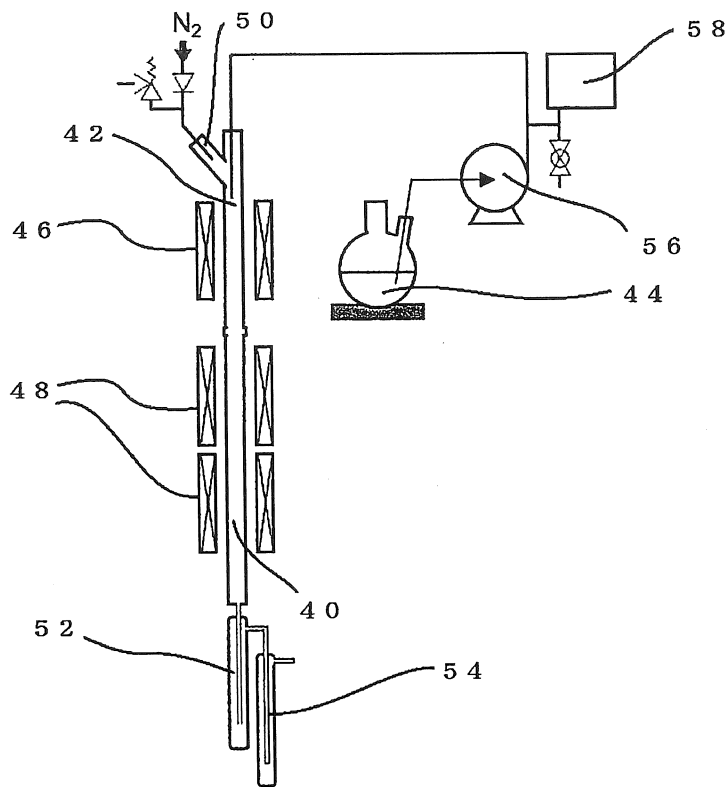


FIG.3

