



(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
1-0047433
(51)^{2022.01} **B01J 37/02; C07C 69/14; C07C 67/04; (13) B**
B01J 23/30; C07B 61/00

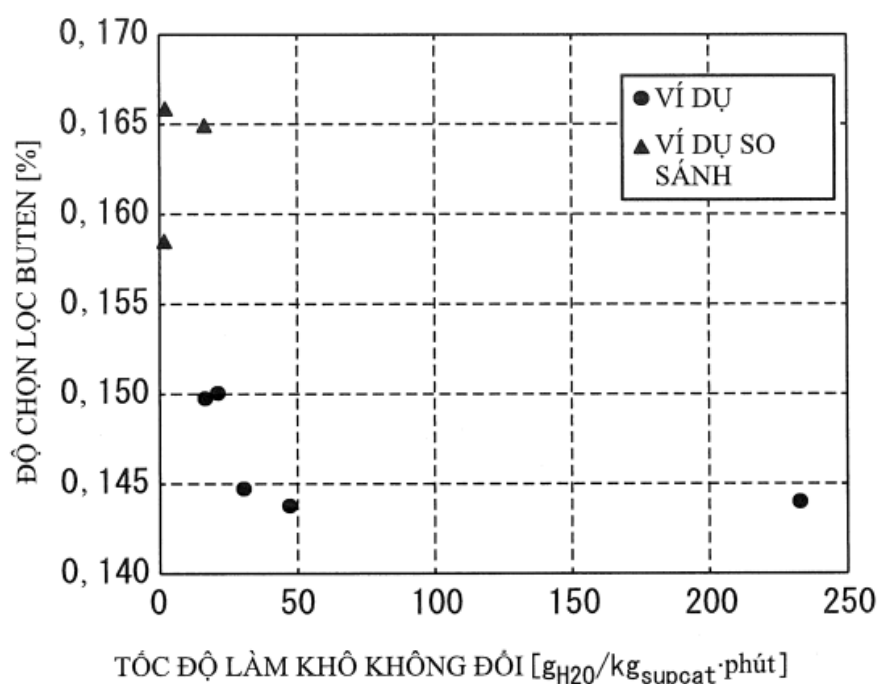
(21) 1-2023-01598 (22) 23/08/2021
(86) PCT/JP2021/030845 23/08/2021 (87) WO 2022/070674 A1 07/04/2022
(30) 2020-163340 29/09/2020 JP
(45) 25/06/2025 447 (43) 26/06/2023 423A
(73) Resonac Corporation (JP)
9-1, Higashi-Shimbashi 1-chome, Minato-ku, Tokyo 105-7325, Japan
(72) SASAKI, Takuro (JP); ITAGAKI, Shintaro (JP); HOSOGI, Yasuhiro (JP); IWAMA,
Yasuhiro (JP).
(74) Công ty TNHH một thành viên Sở hữu trí tuệ VCCI (VCCI-IP CO.,LTD)

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT CHẤT XÚC TÁC SẢN XUẤT ETYL AXETAT

(21) 1-2023-01598

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất chất xúc tác sản xuất etyl axetat có năng suất cao và hiệu suất xúc tác đặc biệt, chất xúc tác này là chất xúc tác mà heteropolyaxit và/hoặc muối của nó được mang gần bề mặt của chất mang. Phương pháp sản xuất chất xúc tác sản xuất etyl axetat bao gồm, theo thứ tự: (1) bước tẩm trong đó chất mang silic oxit được tẩm bằng dung dịch nước của heteropolyaxit hoặc muối của nó, tạo nên 80-105% thể tích khả năng hấp thụ bão hòa của chất mang, để tạo ra khối đã được tẩm; và (2) bước làm khô trong đó khối đã được tẩm được làm khô ở tốc độ làm khô cố định nằm trong khoảng từ 5 đến 300 g_{H2O}/kg_{supcat}·phút.

FIG. 4



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất chất xúc tác sản xuất etyl axetat và phương pháp sản xuất etyl axetat bằng cách sử dụng chất xúc tác này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Đã biết được rằng từ các axit carboxylic béo thấp và các olefin thấp, các este tương ứng có thể được sản xuất nhờ các phản ứng xúc tác pha khí. Hơn nữa, đã biết được rằng các chất xúc tác có chất mang trong đó heteropolyaxit và/hoặc muối của nó được mang trên chất mang là có lợi (các tài liệu sáng chế 1 đến 3).

Trong các phản ứng xúc tác pha khí sử dụng chất xúc tác có chất mang, là phương pháp cải thiện hiệu suất của chất xúc tác, mang thành phần hoạt tính gần bề mặt của chất mang để tăng hiệu quả tiếp xúc giữa thành phần hoạt tính và chất phản ứng đã được biết đến (các tài liệu sáng chế 4 và 5).

Chẳng hạn, tài liệu sáng chế 4 mô tả rằng chất xúc tác trong đó thành phần hoạt tính được mang gần bề mặt của chất mang có thể thu được bằng cách tẩm chất mang bằng dung dịch trong đó thành phần hoạt tính được hòa tan trong dung môi axit axetic gồm từ 10 đến 40% thể tích của lượng hấp thụ nước của chất mang. Tài liệu sáng chế 5 mô tả rằng chất xúc tác trong đó thành phần hoạt tính được mang gần bề mặt của chất mang có thể thu được bằng cách tẩm chất mang bằng dung dịch trong đó thành phần hoạt tính được hòa tan trong nước gồm từ 10 đến 70% thể tích lượng hấp thụ nước của chất mang, và làm khô khối đã được tẩm tạo ra dưới áp suất giảm ở tốc độ đã được xác định trước.

Tuy nhiên, theo tài liệu sáng chế 4, axit axetic, được sử dụng làm dung môi, là có hại, và theo tài liệu sáng chế 5, phương pháp làm khô khối đã được tẩm là phương pháp làm khô chân không, và do đó, không phương pháp nào trong số các các phương pháp sản xuất này là thích hợp để sản xuất công nghiệp chất xúc tác. Hơn nữa, trong các phương pháp sản xuất này, do lượng của dung dịch được tẩm trong chất mang phải tương đối nhỏ, như từ 10 đến 40% thể tích hoặc từ 10 đến 70% thể tích của lượng hấp thụ nước của chất mang, sẽ có nguy cơ là các hạt chất xúc tác mang lượng lớn thành phần hoạt

tính và các hạt chất xúc tác mang lượng nhỏ thành phần hoạt tính hoặc không mang thành phần hoạt tính có thể được tạo ra.

Tài liệu trích dẫn

Tài liệu sáng chế (patent literature, PTL)

PTL 1: JP H09-118647 A

PTL 2: JP 2000-342980 A

PTL 3: JP 2008-513534 A

PTL 4: JP 2004-209469 A

PTL 5: JP 2019-162604 A

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề kỹ thuật

Để sản xuất hiệu quả este từ axit carboxylic béo thấp và olefin thấp qua phản ứng xúc tác pha khí, cần sản xuất chất xúc tác trong đó heteropolyaxit và/hoặc muối của nó được mang gần bề mặt của chất mang. Tuy nhiên, trong phương pháp sản xuất trong đó lượng của dung dịch tẩm được sử dụng được duy trì ở mức thấp, khó kiểm soát các thay đổi về lượng được mang của thành phần hoạt tính giữa các hạt chất xúc tác, và do đó, mong muốn có một phương pháp công nghiệp và đơn giản để sản xuất chất xúc tác có hoạt tính và độ chọn lọc vượt trội.

Dựa vào các trường hợp này, mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp sản xuất chất xúc tác sản xuất ethyl axetat có năng suất cao và hiệu suất xúc tác vượt trội, trong đó heteropolyaxit và/hoặc muối của nó được mang gần bề mặt của chất mang.

Cách thức giải quyết vấn đề

Nhờ việc nghiên cứu nghiêm ngặt các phương pháp sản xuất chất xúc tác sản xuất ethyl axetat chứa heteropolyaxit và/hoặc muối của nó làm thành phần hoạt tính, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng ngay cả khi dung dịch nước của heteropolyaxit và/hoặc muối của nó (còn được gọi đơn giản là “dung dịch heteropolyaxit trong nước” theo sáng chế) có thể tích gần bằng 100% khả năng hấp thụ nước bão hòa của chất mang được sử dụng làm dung dịch tẩm, và dung dịch tẩm này được tẩm đồng đều vào trong

phần bên trong của chất mang, trong bước làm khô khối đã được tẩm, bằng cách đặt tốc độ làm khô không đổi đến nằm trong một phạm vi lớn cụ thể, một lượng lớn thành phần hoạt tính có thể được mang trên bề mặt chất mang, nhờ đó chất xúc tác sản xuất etyl axetat có hoạt tính xúc tác cao và độ chọn lọc vượt trội có thể được sản xuất, và hoàn thành sáng chế.

Cụ thể, sáng chế đề cập đến các mục từ [1] đến [7] sau đây.

[1] Phương pháp sản xuất chất xúc tác sản xuất etyl axetat, trong đó phương pháp này bao gồm, theo thứ tự này:

(1) bước tẩm gồm việc tẩm chất mang silic oxit bằng dung dịch nước của heteropolyaxit hoặc muối của nó với lượng nằm trong khoảng từ 80 đến 105% thể tích khả năng hấp thụ nước bão hòa của chất mang để tạo ra khối đã được tẩm, và

(2) bước làm khô gồm việc làm khô khối đã được tẩm ở tốc độ làm khô không đổi nằm trong khoảng từ 5 đến $300\text{gH}_2\text{O}/\text{kg}_{\text{supcat}}\cdot\text{phút}$.

[2] Phương pháp sản xuất chất xúc tác sản xuất etyl axetat theo mục [1], trong đó tốc độ làm khô không đổi trong bước làm khô nằm trong khoảng từ 10 đến $150\text{gH}_2\text{O}/\text{kg}_{\text{supcat}}\cdot\text{phút}$.

[3] Phương pháp sản xuất chất xúc tác sản xuất etyl axetat theo mục [1] hoặc [2], trong đó tốc độ làm khô không đổi trong bước làm khô nằm trong khoảng từ 15 đến $50\text{gH}_2\text{O}/\text{kg}_{\text{supcat}}\cdot\text{phút}$.

[4] Phương pháp sản xuất chất xúc tác sản xuất etyl axetat theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [3], trong đó nhiệt độ của môi trường làm khô được sử dụng trong bước làm khô nằm trong khoảng từ 80 đến 130°C .

[5] Phương pháp sản xuất chất xúc tác sản xuất etyl axetat theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [4], trong đó môi trường làm khô trong bước làm khô là không khí có độ ẩm tương đối nằm trong khoảng từ 0 đến 60% RH (relative humidity), và không khí được cho tiếp xúc với khối đã được tẩm dưới dạng dòng không khí để làm khô khối đã được tẩm.

[6] Phương pháp sản xuất chất xúc tác sản xuất etyl axetat theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [5], trong đó áp suất trong bước làm khô là áp suất thường.

[7] Phương pháp sản xuất etyl axetat bằng cách sử dụng etylen và axit axetic làm các nguyên liệu thô, trong đó phản ứng được thực hiện với sự có mặt của chất xúc tác sản xuất etyl axetat được sản xuất bằng phương pháp theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [6].

Hiệu quả có lợi của sáng chế

Theo sáng chế, chất xúc tác sản xuất etyl axetat trong đó thành phần hoạt tính có mặt gần bề mặt của chất mang và thể hiện hiệu suất xúc tác cao có thể được cung cấp với năng suất cao.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là đồ thị giải thích thời gian làm khô ở tốc độ không đổi.

Fig.2 là hình ảnh vi phân tích đầu dò điện tử (election probe micro-analysis, EPMA) của chất xúc tác trong đó heteropolyaxit của ví dụ 1 được mang trên chất mang silic oxit.

Fig.3 là hình ảnh EPMA của chất xúc tác trong đó heteropolyaxit của ví dụ so sánh 1 được mang trên chất mang silic oxit.

Fig.4 là biểu đồ thể hiện độ chọn lọc sản phẩm phụ buten của mỗi trong số các ví dụ 1 đến 5 và các ví dụ so sánh 1 đến 3.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các phương án được ưu tiên của sáng chế sẽ được mô tả dưới đây, nhưng sáng chế không bị giới hạn ở các phương án này, và nên hiểu rằng có thể có các ứng dụng khác trong phạm vi của tinh thần và việc thực hiện chúng.

Sản xuất chất xúc tác sản xuất etyl axetat

Theo một phương án, etyl axetat được sản xuất bằng cách cho etylen và axit axetic phản ứng trong pha khí bằng cách sử dụng chất xúc tác axit rắn. Chất xúc tác axit rắn đối với quá trình sản xuất etyl axetat là heteropolyaxit hoặc muối của nó (còn được gọi là “muối heteropolyaxit” theo sáng chế), được mang trên chất mang silic oxit khi sử dụng.

Heteropolyaxit và muối

Heteropolyaxit gồm nguyên tố trung tâm và các nguyên tố ngoại biên được liên kết với oxy. Nguyên tố trung tâm thường là silic hoặc phospho, nhưng có thể là nguyên tố bất kỳ được chọn từ nhiều nguyên tố khác nhau từ nhóm 1 đến 17 của bảng tuần hoàn các nguyên tố. Các ví dụ cụ thể của nó bao gồm, nhưng không bị giới hạn ở, ion đồng; ion berili, kẽm, coban hoặc niken hóa trị hai; ion bo, nhôm, gali, sắt, xeri, asen, antimon, phospho, bismut, crom hoặc rodi hóa trị ba; ion silic, germani, thiếc, titan, ziricon, vanadi, lưu huỳnh, telua, mangan, niken, platin, thori, hafni, xeri hóa trị bốn hoặc một ion đất hiếm khác; ion phospho, asen, vanadi, hoặc antimon hóa trị năm; ion telua hóa trị sáu; và ion iot hóa trị bảy. Các ví dụ cụ thể về các nguyên tố ngoại biên bao gồm, nhưng không bị giới hạn ở, tungsten, molybden, vanadi, niobi, và tantali.

Các heteropolyaxit còn được biết đến là “các polyoxoanion”, “các polyoxometalat”, hoặc “các nhóm oxit kim loại”. Một vài cấu trúc anion đã biết được đặt tên theo tên của các nhà nghiên cứu trong lĩnh vực này, và chẳng hạn, cấu trúc loại Keggin, cấu trúc loại Wells-Dawson, và cấu trúc loại Anderson-Evans-Perloff đã được biết đến. Các chi tiết được mô tả trong “Chemistry of Polyacids” (Biên tập bởi Hiệp hội hóa học Nhật Bản, tạp chí Hóa chất hàng quý, số 20, 1993). Các heteropolyaxit thường có trọng lượng phân tử cao, chẳng hạn, nằm trong khoảng từ 700 đến 8500, và bao gồm không chỉ monome mà còn cả các phức chất dime.

Muối heteropolyaxit không bị giới hạn đặc biệt miễn là nó là muối kim loại hoặc muối onic trong đó một số hoặc tất cả các nguyên tử hydro của heteropolyaxit được mô tả ở trên được thế. Các ví dụ cụ thể bao gồm, nhưng không bị giới hạn ở, các muối kim loại của lithi, natri, kali, xesi, magie, bari, đồng, vàng và gali, và các muối onic của amoniac, v.v..

Các ví dụ đặc biệt được ưu tiên về heteropolyaxit có thể được sử dụng làm chất xúc tác bao gồm, nhưng không bị giới hạn ở:

Axit silicotungstic	$H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O;$
Axit phosphotungstic	$H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O;$
Axit phosphomolybdic	$H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O;$
Axit silicomolybdic	$H_4[SiMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O;$

Axit silicovanadotungstic	$H_{4+n}[SiV_nW_{12-n}O_{40}] \cdot xH_2O;$
Axit phosphovanadotungstic	$H_{3+n}[PV_nW_{12-n}O_{40}] \cdot xH_2O;$
Axit phosphovanadomolypdic	$H_{3+n}[PV_nMo_{12-n}O_{40}] \cdot xH_2O;$
Axit silicovanadomolypdic	$H_{4+n}[SiV_nMo_{12-n}O_{40}] \cdot xH_2O;$
Axit silicomolypdotungstic	$H_4[SiMo_nW_{12-n}O_{40}] \cdot xH_2O;$ và
Axit phosphomolypdotungstic	$H_3[PMo_nW_{12-n}O_{40}] \cdot xH_2O;$

trong đó n là số nguyên nằm trong khoảng 1 đến 11, và x là số nguyên lớn hơn hoặc bằng 1.

Heteropolyaxit tốt hơn là axit silicotungstic, axit phosphotungstic, axit phosphomolypdic, axit silicomolypdic, axit silicovanadotungstic, hoặc axit phosphovanadotungstic, và tốt hơn nữa là axit silicotungstic hoặc axit phosphotungstic.

Phương pháp tổng hợp heteropolyaxit như vậy không bị giới hạn đặc biệt, và phương pháp bất kỳ có thể được sử dụng. Chẳng hạn, heteropolyaxit có thể thu được bằng cách gia nhiệt dung dịch nước có tính axit (độ pH xấp xỉ từ pH=1 đến pH=2) chứa muối của axit molypdic hoặc axit tungstic và oxoaxit đơn của dị nguyên tử hoặc muối của nó. Hợp chất heteropolyaxit có thể được tách ra, chẳng hạn, bằng phương pháp tách kết tinh dưới dạng muối kim loại từ dung dịch heteropolyaxit trong nước đã được sản xuất. Một ví dụ cụ thể về quá trình sản xuất heteropolyaxit được mô tả ở trang 1413 của tài liệu “New Experimental Chemistry 8, Synthesis of Inorganic Compound (III)” (biên tập bởi Hội hóa học Nhật Bản, xuất bản bởi Maruzen Co., Ltd., 20.8.1984, tái bản lần thứ ba), nhưng phương pháp sản xuất không bị giới hạn ở đó. Cấu trúc của heteropolyaxit tổng hợp được có thể được xác nhận bằng phương pháp đo nhiễu xạ tia X, UV, hoặc IR cũng như phương pháp phân tích hóa học.

Các ví dụ được ưu tiên về các muối heteropolyaxit bao gồm lithi, natri, kali, xesi, magie, bari, đồng, vàng, gali và các muối amoni của các heteropolyaxit được ưu tiên đã mô tả ở trên.

Các ví dụ cụ thể về các muối heteropolyaxit bao gồm muối lithi của axit silicotungstic, muối natri của axit silicotungstic, muối xesi của axit silicotungstic, muối đồng của axit silicotungstic, muối vàng của axit silicotungstic, và muối gali của axit

silicotungstic; muối lithi của axit phosphotungstic, muối natri của axit phosphotungstic, muối xesi của axit phosphotungstic, muối đồng của axit phosphotungstic, muối vàng của axit phosphotungstic, và muối gali của axit phosphotungstic; muối lithi của axit phosphomolypdic, muối natri của axit phosphomolypdic, muối xesi của axit phosphomolypdic, muối đồng của axit phosphomolypdic, muối vàng của axit phosphomolypdic, và muối gali của axit phosphomolypdic; muối lithi của axit silicomolypdic, muối natri của axit silicomolypdic, muối xesi của axit silicomolypdic, muối đồng của axit silicomolypdic, muối vàng của axit silicomolypdic, và muối gali của axit silicomolypdic; muối lithi của axit silicovanadotungstic, muối natri của axit silicovanadotungstic, muối xesi của axit silicovanadotungstic, muối đồng của axit silicovanadotungstic, muối vàng của axit silicovanadotungstic, và muối gali của axit silicovanadotungstic; muối lithi của axit phosphovanadotungstic, muối natri của axit phosphovanadotungstic, muối xesi của axit phosphovanadotungstic, muối đồng của axit phosphovanadotungstic, muối vàng của axit phosphovanadotungstic, và muối gali của axit phosphovanadotungstic; muối lithi của axit phosphovanadomolypdic, muối natri của axit phosphovanadomolypdic, muối xesi của axit phosphovanadomolypdic, muối đồng của axit phosphovanadomolypdic, muối vàng của axit phosphovanadomolypdic, và muối gali của axit phosphovanadomolypdic; muối lithi của axit silicovanadomolypdic, muối natri của axit silicovanadomolypdic, muối xesi của axit silicovanadomolypdic, muối đồng của axit silicovanadomolypdic, muối vàng của axit silicovanadomolypdic, và muối gali của axit silicovanadomolypdic.

Muối heteropolyaxit tốt hơn là muối lithi của axit silicotungstic, muối natri của axit silicotungstic, muối xesi của axit silicotungstic, muối đồng của axit silicotungstic, muối vàng của axit silicotungstic, hoặc muối gali của axit silicotungstic; muối lithi của axit phosphotungstic, muối natri của axit phosphotungstic, muối xesi của axit phosphotungstic, muối đồng của axit phosphotungstic, muối vàng của axit phosphotungstic, hoặc muối gali của axit phosphotungstic; muối lithi của axit phosphomolypdic, muối natri của axit phosphomolypdic, muối xesi của axit phosphomolypdic, muối đồng của axit phosphomolypdic, muối vàng của axit phosphomolypdic, hoặc muối gali của axit phosphomolypdic; muối lithi của axit silicomolypdic, muối natri của axit silicomolypdic, muối xesi của axit silicomolypdic,

muối đồng của axit silicomolypdic, muối vàng của axit silicomolypdic, hoặc muối gali của axit silicomolypdic; muối lithi của axit silicovanadotungstic, muối natri của axit silicovanadotungstic, muối xesi của axit silicovanadotungstic, muối đồng của axit silicovanadotungstic, muối vàng của axit silicovanadotungstic, hoặc muối gali của axit silicovanadotungstic; muối lithi của axit phosphovanadotungstic, muối natri của axit phosphovanadotungstic, muối xesi của axit phosphovanadotungstic, muối đồng của axit phosphovanadotungstic, muối vàng của axit phosphovanadotungstic, hoặc muối gali của axit phosphovanadotungstic.

Để làm muối heteropolyaxit, đặc biệt được ưu tiên sử dụng muối lithi của axit silicotungstic hoặc muối xesi của axit phosphotungstic.

Chất mang silic oxit

Chất mang silic oxit có thể có hình dạng bất kỳ, và hình dạng này không bị giới hạn đặc biệt, nhưng tốt hơn là hình cầu hoặc dạng viên. Kích thước hạt của chất mang silic oxit thay đổi phụ thuộc vào dạng của phản ứng, nhưng khi được sử dụng trong hệ tầng cố định, kích thước này tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2mm đến 10mm, và tốt hơn nữa là từ 3mm đến 7mm.

Theo một phương án, việc mang heteropolyaxit hoặc muối của nó trên chất mang silic oxit bao gồm, theo thứ tự này, bước (bước tẩm) gồm việc tẩm chất mang silic oxit bằng dung dịch nước của heteropolyaxit hoặc muối của nó (dung dịch heteropolyaxit trong nước) ở tỷ lệ tẩm cụ thể; và bước (bước làm khô) gồm việc làm khô chất mang đã tẩm dung dịch heteropolyaxit trong nước trong các điều kiện làm khô cụ thể. Giữa bước tẩm và bước làm khô, các bước khác (chẳng hạn, bước làm khô trong không khí, bước chuyển từ thiết bị tẩm đến thiết bị làm khô, v.v.) có thể được bao gồm, nhưng hai bước này tốt hơn là được thực hiện liên tục.

Bước tẩm

Trong bước tẩm, chẳng hạn, chất mang silic oxit dạng hình cầu hoặc dạng viên hấp thụ dung dịch heteropolyaxit trong nước dưới dạng chất lỏng tẩm để tạo ra khối đã được tẩm. Được ưu tiên là khuấy trộn chất mang trong quá trình tẩm. Nồng độ của heteropolyaxit hoặc muối của nó trong dung dịch heteropolyaxit trong nước được xác định từ thể tích của dung dịch heteropolyaxit trong nước được tính từ tỷ lệ tẩm và lượng

chất xúc tác được mang trên chất mang. Nói chung là, nồng độ của heteropolyaxit hoặc muối của nó trong dung dịch heteropolyaxit trong nước có thể nằm trong khoảng từ 0,8 đến 1,2kg/l.

Thể tích của dung dịch heteropolyaxit trong nước được tẩm trong chất mang nằm trong khoảng từ 80 đến 105% thể tích, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 90 đến 100% thể tích, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 95 đến 100% thể tích, khả năng hấp thụ nước bão hòa của chất mang. Khi thể tích của dung dịch heteropolyaxit trong nước nhỏ hơn 80% thể tích, có nguy cơ trộn lẫn các hạt chất xúc tác trên đó heteropolyaxit hoặc muối của nó không được mang. Khi thể tích của dung dịch heteropolyaxit trong nước lớn hơn 105% thể tích, heteropolyaxit hoặc muối của nó mà không bị hấp thụ bởi chất mang có mặt ở trạng thái tự do, và có nguy cơ là lượng cần thiết của chất xúc tác sẽ không được mang đồng đều trên chất mang.

“Khả năng hấp thụ nước bão hòa của chất mang” là thể tích (L) của nước có thể được hấp thụ bằng chất mang có thể tích biểu kiến 1l. Các chi tiết của phương pháp đo sẽ được mô tả sau đây. “Tỷ lệ tẩm” là tỷ lệ thể tích (% thể tích) của dung dịch heteropolyaxit trong nước hấp thụ bởi chất mang với khả năng hấp thụ nước bão hòa của chất mang, như được minh họa bởi công thức sau đây. Khả năng hấp thụ nước bão hòa (L) và thể tích (L) của dung dịch heteropolyaxit trong nước là các giá trị ở nhiệt độ trong phòng (23°C).

Tỷ lệ tẩm (%) = $100 \times \text{thể tích của dung dịch heteropolyaxit trong nước hấp thụ bởi chất mang có thể tích biểu kiến 1l} / \text{khả năng hấp thụ nước bão hòa của chất mang}$

Bước làm khô

Trong bước làm khô, khối đã được tẩm được làm khô trong các điều kiện làm khô cụ thể. Cụ thể, tốc độ làm khô (tốc độ làm khô không đổi) trong khoảng thời gian làm khô ở tốc độ không đổi trong giai đoạn sớm của quá trình làm khô khối đã được tẩm được kiểm soát trong một khoảng cụ thể. Tốc độ làm khô sau khoảng thời gian làm khô ở tốc độ không đổi có thể thay đổi.

Khi nguyên liệu ướt được làm khô, lượng giảm hàm lượng ẩm trên mỗi đơn vị thời gian (mức giảm) là không đổi trong giai đoạn sớm của quá trình làm khô (được thể hiện tuyến tính trong đồ thị thời gian làm khô so với hàm lượng ẩm), và sau đó giảm dần

trong các giai đoạn sau của quá trình làm khô. Ở thời điểm này, trong đồ thị thời gian làm khô so với hàm lượng ẩm, phần trong đó hàm lượng ẩm thay đổi tuyến tính được gọi là “thời gian làm khô ở tốc độ không đổi”, và tốc độ làm khô trong giai đoạn này được gọi là “tốc độ làm khô không đổi”. Thời gian làm khô ở tốc độ không đổi phụ thuộc vào cấu trúc của thiết bị làm khô, khối lượng của vật cần được làm khô, tốc độ luồng gió của môi trường làm khô, nhiệt độ, và độ ẩm. Thời gian làm khô ở tốc độ không đổi tốt hơn là được xác định là 20 phút sau khi bắt đầu quá trình làm khô, tốt hơn nữa là 15 phút sau khi bắt đầu quá trình làm khô. Được ưu tiên nhất là thực hiện thí nghiệm sơ bộ về quá trình làm khô sử dụng các thiết bị và các điều kiện thực tế trước, tạo ra đồ thị như được thể hiện trên Fig.1, và xác định thời gian làm khô ở tốc độ không đổi. Fig.1 là đồ thị thể hiện hàm lượng ẩm ở mỗi thời gian làm khô khi chất mang silic oxit được tẩm nước (tỷ lệ tẩm 95%) và chất mang silic oxit được làm khô trong không khí ở nhiệt độ 100°C và tốc độ dòng không khí 13m/phút. Trên Fig.1, thời gian làm khô ở tốc độ không đổi là khoảng 20 phút từ khi bắt đầu quá trình làm khô. Tốc độ làm khô không đổi được xác định là giá trị thu được bằng cách chia mức chênh lệch (biến thiên) giữa lượng nước được chứa trong khối đã được tẩm trước khi làm khô và lượng nước được chứa trong khối đã được tẩm sau khi làm khô trong thời gian đã được xác định trước trong thời gian làm khô ở tốc độ không đổi (15 phút từ khi bắt đầu quá trình làm khô trong ví dụ 1) cho thời gian làm khô và khối lượng của chất xúc tác có chất mang. Khối lượng của chất xúc tác có chất mang là tổng của các khối lượng gồm chất mang và anhydrit của heteropolyaxit hoặc muối của nó (heteropolyaxit hoặc muối của nó ngoại trừ nước hydrat hóa).

Phương pháp tính cụ thể của tốc độ làm khô không đổi là như sau khi heteropolyaxit hoặc muối nó là, chẳng hạn, axit silicotungstic.

Hàm lượng ẩm của khối đã được tẩm: y ;

Khối lượng chất xúc tác có chất mang (khối lượng chất mang silic oxit + khối lượng anhydrit silicotungstic): C ;

Lượng nước (nước hydrat hóa của axit silicotungstic + nước được sử dụng để điều chế dung dịch heteropolyaxit trong nước): x

Khi axit silicotungstic sau khi làm khô bằng nhiệt được coi là anhydrit, y được biểu hiện như sau.

$y = (\text{khối lượng trước khi làm khô bằng nhiệt} - \text{khối lượng sau khi làm khô bằng nhiệt}) / \text{khối lượng trước khi làm khô bằng cách gia nhiệt}$

$$= [(C + x) - C] / (C + x) = x / (C + x)$$

Tốc độ làm khô ($\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{supcat}}\cdot\text{phút}$) được xác định bằng cách chia mức chênh lệch (g) giữa lượng nước x_0 trước khi làm khô trong không khí và lượng nước x_1 sau khi làm khô trong thời gian đã được xác định trước t , cho khối lượng chất xúc tác có chất mang C (kg) và thời gian làm khô t (phút).

$$\text{Tốc độ làm khô } (\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{supcat}}\cdot\text{phút}) = (x_0 - x_1) / (C \times t)$$

Ở thời điểm này, $y = x / (C + x)$ có thể được chuyển thành $x = (C \times y) / (1 - y)$.

Do đó,

$$\text{Tốc độ làm khô } (\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{supcat}}\cdot\text{phút})$$

$$= (x_0 - x_1) / (C \times t)$$

$$= [(C \times y_0) / (1 - y_0) - (C \times y_1) / (1 - y_1)] / (C \times t)$$

$$= [y_0 / (1 - y_0) - y_1 / (1 - y_1)] / t$$

Lưu ý rằng thuật ngữ khối lượng chất xúc tác có chất mang C được loại bỏ ra khỏi mẫu số và tử số trong quá trình rút ra công thức, và do đó không được bao gồm trong công thức tốc độ làm khô.

Tốc độ làm khô không đổi trong bước làm khô nằm trong khoảng từ 5 đến $300\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{supcat}}\cdot\text{phút}$, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến $150\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{supcat}}\cdot\text{phút}$, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 15 đến $50\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{supcat}}\cdot\text{phút}$. Theo một phương án khác, tốc độ làm khô không đổi trong bước làm khô tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến $270\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{supcat}}\cdot\text{phút}$, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 15 đến $240\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{supcat}}\cdot\text{phút}$. Khi tốc độ làm khô không đổi nhỏ hơn $5\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{supcat}}\cdot\text{phút}$, có thể không phân bố đồng đều các vị trí mang heteropolyaxit hoặc muối của nó ở bề mặt chất mang. Ngược lại, khi tốc độ làm khô không đổi vượt quá $300\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{supcat}}\cdot\text{phút}$, heteropolyaxit hoặc muối của nó có thể kết tụ và có thể không thu được hiệu suất xúc tác đủ.

Là phương pháp làm khô, các phương pháp chung như làm khô ở áp suất thường bằng cách sử dụng không khí nóng và làm khô ở áp suất giảm có thể được sử dụng. Từ quan điểm về chi phí và số lượng của các bước vận hành, được ưu tiên là đặt áp suất trong bước làm khô thành áp suất xung quanh (áp suất khí quyển). Môi trường làm khô được sử dụng trong bước làm khô tốt hơn là không khí, nhưng có thể là khí trơ, như khí nitơ.

Loại thiết bị làm khô được sử dụng trong bước làm khô không bị giới hạn đặc biệt. Phương pháp tiếp xúc khối đã được tẩm với môi trường làm khô (như không khí nóng) dưới dạng dòng thổi khí để làm khô khối đã được tẩm là được ưu tiên. Các ví dụ về các thiết bị làm khô bao gồm, chẳng hạn, máy sấy kiểu băng và máy sấy kiểu hộp. Được ưu tiên là dòng thổi khí không được tuần hoàn, mà một lượt (dòng chảy một lần) được chấp nhận trong máy sấy. Bằng cách sử dụng một lượt, môi trường làm khô với độ ẩm thấp có thể luôn luôn được tiếp xúc với khối đã được tẩm (chất mang trên đó chất xúc tác được mang), bằng cách đó tăng tốc độ làm khô không đổi.

Nhiệt độ của môi trường làm khô tốt hơn là nằm trong khoảng từ 80 đến 130°C, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 100 đến 120°C. Khi nhiệt độ của môi trường làm khô cao hơn hoặc bằng 80°C, tốc độ làm khô có thể được duy trì ở một giá trị nhất định hoặc cao hơn, và các vị trí mang heteropolyaxit hoặc muối của nó có thể phân bố không đồng đều ở bề mặt chất mang. Ngược lại, khi nhiệt độ của môi trường làm khô thấp hơn hoặc bằng 130°C, sự phân hủy của heteropolyaxit hoặc muối của nó có thể được ngăn chặn.

Khi dòng không khí hoặc khí nitơ đã được gia nhiệt được sử dụng làm môi trường làm khô, tốc độ gió không bị giới hạn đặc biệt, nhưng vận tốc tuyến tính của nó tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5 đến 100m/phút, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 10 đến 70m/phút. Khi vận tốc tuyến tính lớn hơn hoặc bằng 5m/phút, tốc độ làm khô có thể tăng lên để phân phối không đồng đều một cách có hiệu quả các vị trí mang heteropolyaxit hoặc muối của nó ở bề mặt chất mang. Mặt khác, nếu vận tốc tuyến tính nhỏ hơn hoặc bằng 100m/phút có thể ngăn chặn chất xúc tác (chất mang) bị chuyển động xoáy trong bước làm khô.

Khi không khí được sử dụng làm môi trường làm khô, độ ẩm tương đối của nó tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0 đến 60% RH, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0 đến 40% RH, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0 đến 20% RH, dựa trên nhiệt độ môi trường làm khô ở thời điểm đi vào trong thiết bị làm khô. Khi độ ẩm của môi trường làm khô nhỏ hơn hoặc bằng 60% RH, tốc độ làm khô có thể được gia tăng để phân bố không đồng đều một cách hiệu quả các vị trí mang heteropolyaxit hoặc muối của nó ở bề mặt chất mang.

Sản xuất etyl axetat

Theo một phương án, etyl axetat có thể thu được bằng cách cho axit axetic và etylen phản ứng trong pha khí bằng cách sử dụng heteropolyaxit hoặc muối của nó được mang trên chất mang silic oxit dưới dạng chất xúc tác axit rắn. Axit axetic và etylen tốt hơn là được làm loãng bằng khí trơ, như khí nitơ, từ quan điểm loại bỏ nhiệt phản ứng. Cụ thể, khí chứa axit axetic và etylen dưới dạng các nguyên liệu thô được tuần hoàn trong bình chứa đầy chất xúc tác axit rắn, và được cho tiếp xúc với chất xúc tác axit rắn để chúng phản ứng. Được ưu tiên là bổ sung một lượng nhỏ nước vào khí chứa các nguyên liệu thô từ quan điểm duy trì hoạt tính xúc tác, và theo một phương án, phản ứng được thực hiện với sự có mặt của hơi nước. Tuy nhiên, nếu nước được bổ sung quá nhiều, lượng của các sản phẩm phụ, như rượu và ete, có thể tăng lên. Lượng nước được bổ sung tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 15% mol, và tốt hơn nữa là từ 2 đến 8% mol, dưới dạng tỷ lệ mol của nước với tổng của axit axetic, etylen, và nước.

Tỷ lệ của etylen và axit axetic được sử dụng làm các nguyên liệu thô không bị giới hạn đặc biệt, và theo tỷ lệ mol của etylen và axit axetic, etylen:axetic axit tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1:1 đến 40:1, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 3:1 đến 20:1, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 5:1 đến 15:1.

Nhiệt độ phản ứng tốt hơn là nằm trong khoảng từ 50°C đến 300°C, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 140°C đến 250°C. Áp suất phản ứng tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0PaG đến 3MPaG (áp suất áp kế), tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,1MPaG đến 2MPaG (áp suất áp kế). Theo một phương án, nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 150 đến 170°C và áp suất phản ứng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 2,0MPaG.

Mặc dù SV của khí (vận tốc không gian của khí) chứa các nguyên liệu thô không bị giới hạn đặc biệt, khi nó quá cao, các nguyên liệu thô sẽ đi qua mà không đủ tiến trình phản ứng, trong lúc nếu nó quá thấp, các vấn đề như năng suất thấp có thể xảy ra. SV (thể tích của các nguyên liệu thô đi qua 1l chất xúc tác trong 1 giờ ($1/l \cdot h = h^{-1}$)) tốt hơn là nằm trong khoảng từ 500 đến $20000h^{-1}$, tốt hơn nữa là từ 1000 đến $10000h^{-1}$.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế sẽ được mô tả dựa vào các ví dụ và các ví dụ so sánh sau đây, nhưng sáng chế không bị giới hạn ở các ví dụ này.

Đo mật độ khối của chất mang silic oxit

Khối lượng thể tích của chất mang silic oxit được đo bằng phương pháp sau đây.

1. Khoảng 200ml chất mang được đặt trong xy lanh đo dung tích 1l.
2. Sử dụng Kimtowel™ hoặc loại tương tự làm vật liệu đệm, bề mặt xung quanh được gõ nhẹ hai mươi lần để đảm bảo sự điền đầy chặt chẽ của chất mang.
3. Thao tác 1 và 2 ở trên được lặp lại nhiều lần.
4. Khi thể tích của chất mang đạt khoảng 1l, chất mang được bổ sung với các lượng nhỏ, và thao tác 2 được lặp lại.
5. Sau khi đong 1l chất mang, khối lượng được đo.
6. Các thao tác 1 đến 5 được thực hiện tổng cộng ba lần, và trung bình của các giá trị khối lượng được lấy là khối lượng thể tích (g/l).

Đo khả năng hấp thụ nước bão hòa của chất mang silic oxit

Khả năng hấp thụ nước bão hòa của chất mang silic oxit được đo ở nhiệt độ môi trường xung quanh ($23^{\circ}C$) bằng cách sử dụng phương pháp đo sau đây.

1. Khoảng 5g chất mang được cân ($W1g$) và được đặt trong cốc mỏ dung tích 100ml.
2. Khoảng 15ml nước tinh khiết được bổ sung vào cốc mỏ để che phủ hoàn toàn chất mang.
3. Cốc mỏ được để yên trong 30 phút.

4. Các lượng chứa của cốc mở được cho trên lưới thép có lỗ lưới nhỏ hơn chất mang, và nước tinh khiết được thoát ra.

5. Nước dính bám vào bề mặt của chất mang được loại bỏ bằng cách ép nhẹ bằng khăn giấy cho tới khi bề mặt trở nên mờ đục.

6. Khối lượng của chất mang đã được hấp thụ nước được đo (W_2 g).

7. Khả năng hấp thụ nước bão hòa của chất mang được tính từ công thức sau đây.

Khả năng hấp thụ nước bão hòa (thể tích của nước được hấp thụ (l) / thể tích biểu kiến của chất mang (l))

$$= [(W_2 - W_1) \text{ (g)} / \text{tỷ trọng của nước ở } 23^\circ\text{C (g/l)}] \times \text{khối lượng thể tích của chất mang (g/l)} / W_1 \text{ (g)}$$

Tỷ lệ tẩm

Tỷ lệ tẩm (%) = $100 \times \text{thể tích của dung dịch heteropolyaxit trong nước hấp thụ bởi chất mang có thể tích biểu kiến l} / \text{khả năng hấp thụ nước bão hòa của chất mang}$

Phương pháp tính tốc độ làm khô không đổi

1. Khoảng 5g khối đã được tẩm được lấy mẫu và hàm lượng ẩm của nó được đo bằng cân gia nhiệt.

2. Khối đã được tẩm được làm khô riêng rẽ trong các điều kiện đã được xác định trước, và khoảng 5g mẫu chất xúc tác có chất mang (thành phần chất xúc tác + chất mang) được lấy trong khoảng thời gian làm khô ở tốc độ không đổi, và hàm lượng ẩm của nó được đo bằng cân gia nhiệt.

3. Tốc độ làm khô không đổi ($\text{gH}_2\text{O/kg}_{\text{supcat}} \cdot \text{phút}$) được tính bằng cách chia lượng nước được loại bỏ bằng cách làm khô (g), mà thu được từ các hàm lượng ẩm trong các bước 1 và 2, cho thời gian làm khô (phút) và khối lượng chất xúc tác có chất mang (kg).

Các điều kiện làm khô bằng cân gia nhiệt (máy đo ẩm làm khô gia nhiệt, model: MF-50, sản xuất bởi A & D Company, Limited) là nhiệt độ: 200°C , các điều kiện cuối: đến khi mức thay đổi hàm lượng ẩm bằng 0,05%/phút.

Hàm lượng ẩm của khối đã được tẩm được tính bằng công thức đã mô tả ở trên. Khối đã được tẩm trước khi làm khô bằng nhiệt (trước khi đo hàm lượng ẩm) chứa nước

hydrat hóa của heteropolyaxit hoặc muối của nó. Nhiệt độ làm khô trong cân gia nhiệt là 200°C, và cho rằng nước hydrat hóa được loại bỏ sau khi làm khô bằng nhiệt (sau khi đo hàm lượng ẩm) và heteropolyaxit hoặc muối của nó là anhydrit. Cụ thể, khối lượng khô đã được tẩm trước khi làm khô bằng nhiệt = nước hydrat hóa của heteropolyaxit hoặc muối của nó + chất mang silic oxit + nước được sử dụng để điều chế dung dịch heteropolyaxit trong nước, và khối lượng chất xúc tác có chất mang sau khi làm khô bằng nhiệt = anhydrit của heteropolyaxit hoặc muối của nó + chất mang silic oxit.

Ví dụ 1

Điều chế chất xúc tác A

120g axit silicotungstic 26 hydrat loại Keggin có sẵn trên thị trường ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$; sản xuất bởi Nippon Inorganic Colour & Chemical Co., Ltd.) được hòa tan trong 75,8g (75,8ml) nước tinh khiết để điều chế 108ml dung dịch axit silicotungstic trong nước (95% thể tích khả năng hấp thụ nước bão hòa của chất mang, tỷ lệ tẩm 95%). Sau đó, dung dịch nước thu được được bổ sung vào 0,31 (134g) chất mang silic oxit A có sẵn trên thị trường (hình cầu, đường kính: khoảng 5mm, khối lượng thể tích: 451g/l, khả năng hấp thụ nước bão hòa: 379g/l, diện tích bề mặt riêng BET: 280m²/g) và được khuấy kỹ để tẩm chất mang. Sau khi làm khô trong không khí trong 1 giờ, khối đã được tẩm được làm khô bằng máy sấy không khí nóng loại hộp được thông gió (máy sấy loại giá đỡ thông gió thí nghiệm, tên model: LABO-4CS, sản xuất bởi Nagato Denki Mfg, Co., Ltd.) ở nhiệt độ không khí nóng 100°C và tốc độ gió 13m/phút để thu được chất xúc tác A. Tốc độ làm khô không đổi được tính bằng cách lấy mẫu 15 phút sau khi bắt đầu quá trình làm khô. Giá trị của tốc độ làm khô không đổi được thể hiện trong bảng 1.

Ví dụ 2

Điều chế chất xúc tác B

Khối đã được tẩm thu được theo cùng một cách như ví dụ 1 ngoại trừ là các lượng của axit silicotungstic, nước tinh khiết, và chất mang silic oxit được thay đổi lần lượt thành 36,6kg, 22,7kg, và 90l. Khối đã được tẩm được làm khô theo cùng một cách như chất xúc tác A, ngoại trừ là nhiệt độ không khí nóng được thay đổi thành 100°C và tốc

độ gió được thay đổi thành 30m/phút, để thu được chất xúc tác B. Giá trị của tốc độ làm khô không đổi được thể hiện trong bảng 1.

Ví dụ 3

Điều chế chất xúc tác C

Chất xúc tác C thu được bằng cách lặp lại các công đoạn của ví dụ 2 ngoại trừ là tốc độ gió của không khí nóng được thay đổi thành 60m/phút. Giá trị của tốc độ làm khô không đổi được thể hiện trong bảng 1.

Ví dụ 4

Điều chế chất xúc tác D

Chất xúc tác D thu được bằng cách lặp lại các công đoạn của ví dụ 3 ngoại trừ là nhiệt độ của không khí nóng được thay đổi thành 120°C. Giá trị của tốc độ làm khô không đổi được thể hiện trong bảng 1.

Ví dụ 5

Điều chế chất xúc tác E

Chất xúc tác E thu được bằng cách lặp lại các công đoạn của ví dụ 1 ngoại trừ là nhiệt độ của không khí nóng được thay đổi thành 130°C và tốc độ gió được thay đổi thành 98m/phút. Giá trị của tốc độ làm khô không đổi được thể hiện trong bảng 1.

Ví dụ 6

Điều chế chất xúc tác F

120g axit silicotungstic 26 hydrat loại Keggin có sẵn trên thị trường ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$; sản xuất bởi Nippon Inorganic Colour & Chemical Co., Ltd.) được hòa tan trong 73,3g (73,3ml) nước tinh khiết để điều chế 105,5ml dung dịch axit silicotungstic trong nước (95% thể tích khả năng hấp thụ nước bão hòa của chất mang, tỷ lệ tẩm 95%). Sau đó, dung dịch nước thu được được bổ sung vào 0,3l (144g) chất mang silic oxit B có sẵn trên thị trường (hình cầu, đường kính: khoảng 5mm, khối lượng thể tích: 480g/l, khả năng hấp thụ nước bão hòa: 370g/l, diện tích bề mặt riêng BET: 147m²/g) và được khuấy kỹ để tẩm chất mang. Sau đó, các công đoạn giống như trong

ví dụ 1 được lặp lại để thu được chất xúc tác F. Giá trị của tốc độ làm khô không đổi được thể hiện trong bảng 1.

Ví dụ so sánh 1

Điều chế chất xúc tác G

Chất xúc tác G thu được bằng cách lặp lại các công đoạn của ví dụ 1, ngoại trừ là máy sấy được thay đổi thành máy sấy kiểu hộp đối lưu tự nhiên (máy sấy nhiệt độ không đổi, model: DSR420DA, sản xuất bởi Toyo Seisakusho Kaisha, Ltd.) được đặt ở nhiệt độ 100°C. Giá trị của tốc độ làm khô không đổi được thể hiện trong bảng 1.

Ví dụ so sánh 2

Điều chế chất xúc tác H

Chất xúc tác H thu được bằng cách lặp lại các công đoạn của ví dụ 1 ngoại trừ là nhiệt độ của không khí nóng được thay đổi thành 50°C và tốc độ gió được thay đổi thành 9m/phút. Giá trị của tốc độ làm khô không đổi được thể hiện trong bảng 1.

Ví dụ so sánh 3

Điều chế chất xúc tác I

Chất xúc tác I thu được bằng cách lặp lại các công đoạn của ví dụ 1 ngoại trừ là tỷ lệ tẩm được thay đổi thành 70%. Giá trị của tốc độ làm khô không đổi được thể hiện trong bảng 1.

Ví dụ so sánh 4

Điều chế chất xúc tác J

0,31 (144g) chất mang B được tẩm dung dịch axit silicotungstic trong nước theo cùng một cách như trong ví dụ 6. Sau khi làm khô trong không khí trong 1 giờ, bước làm khô được thực hiện theo cùng một cách như trong ví dụ so sánh 1 để thu được chất xúc tác J. Giá trị của tốc độ làm khô không đổi được thể hiện trong bảng 1.

Phân tích EPMA

Để xác nhận các vị trí mang thành phần hoạt tính, sự phân bố nồng độ tungsten của các chất xúc tác của ví dụ 1 và ví dụ so sánh 1 được đo bằng phép phân tích EPMA. Khi tiền xử lý mẫu đo, mẫu được tách bằng dao, và mặt cắt ngang được mài thô bằng

giấy nhám #400, #1000, và #1500 theo thứ tự đó, bề mặt đo được tạo ra bằng cách hoàn thiện bằng giấy nhám #2000. Các kết quả thu được được thể hiện trên các Fig.1 và 2. Phân tích EPMA được thực hiện bằng cách sử dụng thiết bị và các điều kiện sau đây.

Thiết bị: JXA-8530F (sản xuất bởi JEOL Ltd.)

Điện thế tăng tốc: 15kV

Ánh xạ WDS (phân tích dòng): dòng WM 3ch (PET)

Dòng điện chiếu xạ: $1 \times 10^{-7} \text{A}$

Thời gian đo: 50ms

Đường kính chùm: $10 \mu\text{m}$

Kích thước điểm ảnh: $15 \mu\text{m}$

Chiều rộng phân tích dòng: khoảng 0,2mm

Sản xuất etyl axetat

Ống phản ứng bằng thép không gỉ có đường kính trong 25mm được nạp 40ml mỗi trong số các chất xúc tác thu được trong các ví dụ và các ví dụ so sánh được mô tả ở trên, áp suất được tăng đến 0,75MPaG, và sau đó, nhiệt độ được tăng đến 155°C . Sau khi xử lý bằng khí hỗn hợp gồm 85,5% mol khí nitơ, 10,0mol% axit axetic, và 4,5% mol nước trong điều kiện SV (thể tích của vật liệu đi qua 1l chất xúc tác trong 1 giờ ($l / l \cdot h = h^{-1}$)) = $1500h^{-1}$ trong 30 phút, khí hỗn hợp gồm 78,5% mol etylen, 10% mol axit axetic, 4,5% mol nước, và 7,0% mol khí nitơ được đưa vào trong điều kiện SV = $1500h^{-1}$ và được phản ứng trong 5 giờ. Phản ứng được thực hiện bằng cách điều chỉnh nhiệt độ phản ứng nên nhiệt độ cao nhất trong số 10 phần đã chia của lớp chất xúc tác là $165,0^\circ\text{C}$. Khí đi qua thiết bị phản ứng trong từ 3 đến 5 giờ sau khi bắt đầu phản ứng được ngưng tụ bằng nước lạnh và được thu hồi (sau đây được gọi là “phần ngưng”), và được phân tích. Ngoài ra, khí không ngưng tụ còn lại không ngưng tụ (sau đây được gọi là “khí không ngưng tụ”) được đo trong cùng khoảng thời gian như phần ngưng, và 100ml khí được lấy ra và được phân tích. Các kết quả phản ứng thu được được thể hiện trong bảng 1.

Phương pháp phân tích phần ngưng

Bằng cách sử dụng phương pháp chuẩn nội, 1ml 1,4-dioxan được bổ sung làm chuẩn nội vào 10ml dung dịch phản ứng, và 0,2 μ l dung dịch được bơm và được phân tích trong các điều kiện sau đây.

Thiết bị sắc ký khí: 7890B sản xuất bởi Agilent Technologies

Cột: cột mao dẫn DB-WAX (chiều dài: 30m, đường kính trong: 0,32mm, màng độ dày: 0,5 μ m)

Khí mang: khí nitơ (tỷ lệ tách 200:1, tốc độ dòng trong cột: 0,8ml/phút)

Các điều kiện nhiệt độ: nhiệt độ bộ cảm biến là 250°C, nhiệt độ khoang bay hơi là 200°C, nhiệt độ cột được duy trì ở 60°C trong 5 phút từ khi bắt đầu phân tích, và sau đó, nhiệt độ được tăng đến 80°C ở tốc độ 10°C/phút, và sau khi đạt 80°C, nhiệt độ được tăng đến 200°C ở tốc độ 30°C/phút và duy trì ở 200°C trong 20 phút.

Bộ cảm biến: FID (tốc độ dòng H₂: 40ml/phút, tốc độ dòng không khí: 450ml/phút)

Phương pháp phân tích khí không ngưng tụ

Bằng cách sử dụng phương pháp đường cong hiệu chỉnh tuyệt đối, 100ml khí không ngưng tụ được lấy mẫu, toàn bộ lượng này được cho chảy vào bộ lấy mẫu khí 1ml được gắn vào thiết bị sắc ký khí, và phân tích được thực hiện trong các điều kiện sau đây.

1. Etyl axetat

Thiết bị sắc ký khí: 7890A sản xuất bởi Agilent Technologies

Cột: Agilent J&W GC column DB-624

Khí mang: He (tốc độ dòng: 1,7ml/phút)

Các điều kiện nhiệt: nhiệt độ bộ cảm biến là 230°C, nhiệt độ khoang bay hơi là 200°C, nhiệt độ cột được duy trì ở 40°C trong 3 phút từ khi bắt đầu phân tích, và sau đó được tăng đến 200°C ở tốc độ 20°C/phút.

Bộ cảm biến: FID (tốc độ dòng H₂: 40ml/phút, tốc độ dòng không khí: 400ml/phút)

2. Buten

Thiết bị sắc ký khí: 7890A sản xuất bởi Agilent Technologies

Cột: Shimadzu GC GasPro (30 m), Agilent J&W GC column HP-1

Khí mang: He (tốc độ dòng: 2,7ml/phút)

Các điều kiện nhiệt: nhiệt độ bộ cảm biến là 230°C, nhiệt độ khoang bay hơi là 200°C, và nhiệt độ cột được duy trì ở 40°C trong 3 phút từ khi bắt đầu phân tích, và sau đó được tăng đến 200°C ở tốc độ 20°C/phút.

Bộ cảm biến: FID (tốc độ dòng H₂: 40ml/phút, tốc độ dòng không khí: 400ml/phút)

Sự phân bố nồng độ tungsten của mỗi chất xúc tác bởi phân tích EPMA được thể hiện trên Fig.2 (ví dụ 1) hoặc Fig.3 (ví dụ so sánh 1). Từ các Fig.2 và 3, có thể hiểu được rằng bằng cách tăng tốc độ làm khô không đổi của khối đã được tẩm, các vị trí mang heteropolyaxit hoặc muối của nó có thể phân bố không đồng đều ở bên ngoài chất mang.

Các kết quả về hiệu suất xúc tác khi sản xuất etyl axetat được thể hiện trong bảng 1. Khi các ví dụ 1 đến 5 và các ví dụ so sánh 1 và 2, sử dụng cùng một chất mang, được so sánh với nhau, có thể hiểu được rằng bằng cách tăng tốc độ làm khô không đổi, hiệu suất không gian-thời gian của etyl axetat được tăng lên và độ chọn lọc của sản phẩm phụ buten được giảm xuống. Đặc biệt, như được thể hiện trên Fig.4, có thể hiểu được rằng có sự tương quan giữa tốc độ làm khô không đổi và độ chọn lọc buten. Do buten, là một trong số các sản phẩm phụ chính trong phản ứng này, gây ra quá trình cốc hóa chất xúc tác, nên mong muốn có độ chọn lọc buten nhỏ hơn từ quan điểm tuổi thọ của chất xúc tác. Mặc dù các chất xúc tác khác nhau về độ chọn lọc buten khoảng vài phần nghìn phần trăm trong đánh giá ngắn hạn trong các ví dụ của sáng chế, do thực tế là hàng chục nghìn tấn etyl axetat trở lên được sản xuất hằng năm trong quá trình vận hành dài hạn trong sản xuất thực tế, đây được coi là điểm khác biệt vượt trội. Hơn nữa, khi ví dụ so sánh 3, trong đó tỷ lệ tẩm nhỏ hơn 80%, được so sánh với các ví dụ 1 và 2, sử dụng cùng một chất mang và có tốc độ làm khô không đổi tương tự, có thể hiểu được rằng hiệu suất không gian-thời gian của etyl axetat giảm xuống và độ chọn lọc buten tăng lên (kém đi).

Bảng 1

Ví dụ	Chất mang	Tỷ lệ tâm	Các điều kiện làm khô					Đánh giá chất xúc tác		
			Nhiệt độ	Tốc độ gió	Phương pháp làm khô	Tốc độ làm khô không đổi	Chất xúc tác	Hiệu suất không gian thời gian của etyl axetat	Độ chọn lọc buten	
										(°C)
Ví dụ 1	A	95	100	13	Máy sấy không khí nóng được thông gió	17	A	296	0,150	
Ví dụ 2	A	95	100	30	Máy sấy không khí nóng được thông gió	21	B	303	0,150	
Ví dụ 3	A	95	100	60	Máy sấy không khí nóng được thông gió	31	C	289	0,145	
Ví dụ 4	A	95	120	60	Máy sấy không khí nóng được thông gió	47	D	295	0,144	
Ví dụ 5	A	95	130	98	Máy sấy không khí nóng được thông gió	233	E	296	0,144	
Ví dụ 6	B	95	100	13	Máy sấy không khí nóng được thông gió	20	F	301	0,177	
Ví dụ so sánh 1	A	95	100	-	Máy sấy kiểu hộp đối lưu tự nhiên	1,8	G	287	0,158	
Ví dụ so sánh 2	A	95	50	9	Máy sấy không khí nóng được thông gió	2,3	H	292	0,166	
Ví dụ so sánh 3	A	70	100	13	Máy sấy không khí nóng được thông gió	16	I	284	0,165	
Ví dụ so sánh 4	B	95	100	-	Máy sấy kiểu hộp đối lưu tự nhiên	5,8	J	289	0,188	

Khả năng áp dụng công nghiệp

Phương pháp sản xuất của sáng chế có thể tạo ra chất xúc tác sản xuất etyl axetat có hiệu suất cao, trong đó thành phần hoạt tính có mặt gần bề mặt của chất mang, và hiệu suất xúc tác cao được thể hiện, và có khả năng áp dụng công nghiệp.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất chất xúc tác sản xuất etyl axetat, trong đó phương pháp này bao gồm các bước, theo thứ tự này:

(1) bước tẩm để tẩm chất mang silic oxit bằng dung dịch nước của heteropolyaxit hoặc muối của nó với lượng nằm trong khoảng từ 80 đến 105% thể tích khả năng hấp thụ nước bão hòa của chất mang để tạo ra khối đã được tẩm, và

(2) bước làm khô để làm khô khối đã được tẩm ở tốc độ làm khô không đổi nằm trong khoảng từ 10 đến 270g_{H2O}/kg_{supcat}·phút.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó tốc độ làm khô không đổi trong bước làm khô nằm trong khoảng từ 10 đến 150g_{H2O}/kg_{supcat}·phút.

3. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó tốc độ làm khô không đổi trong bước làm khô nằm trong khoảng từ 15 đến 50g_{H2O}/kg_{supcat}·phút.

4. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó nhiệt độ của môi trường làm khô được sử dụng trong bước làm khô nằm trong khoảng từ 80 đến 130°C.

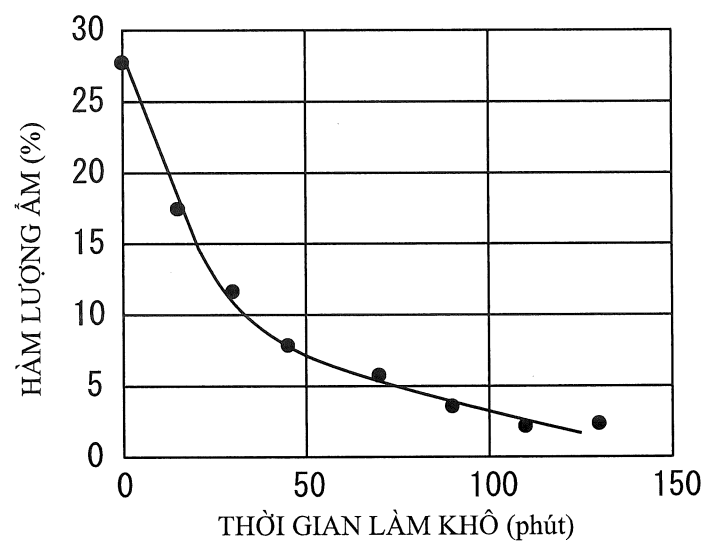
5. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó môi trường làm khô trong bước làm khô là không khí có độ ẩm tương đối nằm trong khoảng từ 0 đến 60% RH (relative humidity), và không khí được cho tiếp xúc với khối đã được tẩm dưới dạng dòng không khí để làm khô khối đã được tẩm.

6. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó áp suất trong bước làm khô là áp suất thường.

7. Phương pháp sản xuất etyl axetat bằng cách sử dụng etylen và axit axetic làm các nguyên liệu thô, trong đó phản ứng được thực hiện với sự có mặt của chất xúc tác sản xuất etyl axetat được sản xuất bằng phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6.

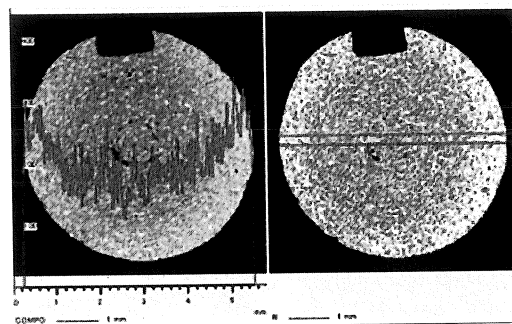
$$\frac{1}{3}$$

FIG. 1



$$\frac{2}{3}$$

FIG. 2

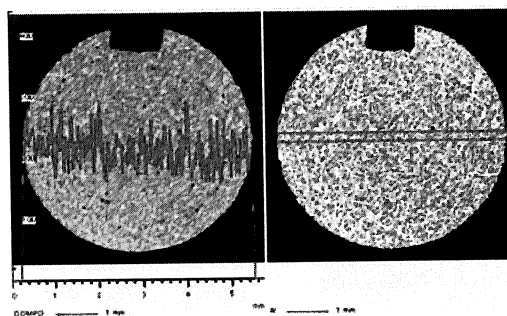


LỚN  NHỎ

W SỰ PHÂN BỐ NỒNG ĐỘ Ở MẶT
CẮT NGANG CHẤT XÚC TÁC

[VÍ DỤ 1] PHÂN TÍCH EPMA: CÁC KẾT QUẢ PHÂN TÍNH DÒNG CỦA
W TRONG CHẤT XÚC TÁC

FIG. 3



LỚN  NHỎ

W SỰ PHÂN BỐ NỒNG ĐỘ Ở MẶT
CẮT NGANG CHẤT XÚC TÁC

[VÍ DỤ SO SÁNH 1] PHÂN TÍCH EPMA: CÁC KẾT QUẢ PHÂN TÍNH DÒNG CỦA
W TRONG CHẤT XÚC TÁC

$\frac{3}{3}$

FIG. 4

