



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0052715

(51)^{2021.01} C07D 301/12; C07D 301/32

(13) B

(21) 1-2022-06611

(22) 13/10/2022

(30) 21202651.2 14/10/2021 EP

(45) 27/10/2025 451

(43) 25/04/2023 421A

(73) 1. EVONIK OPERATIONS GMBH (DE)

Rellinghauser Strasse 1-11 45128 Essen, Germany

2. Thyssenkrupp Uhde GmbH (DE)

Eriedrich-Uhde-Strasse 15, 44141 Dortmund, GERMANY

(72) Dr. Maik Bernhard (DE); Dr. Juliette Halli (DE); Dr. Marc Brendel (DE); Dr. Sören Götz (DE); Dr. Hans-Christian Dietz (DE).

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

(54) QUY TRÌNH TẠO RA PROPEN OXIT

(21) 1-2022-06611

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình tạo ra propen oxit, trong đó propen được cho phản ứng với hydro peroxit với sự có mặt của metanol, của chất xúc tác titan zeolit epoxit hóa và của hợp chất chứa nitơ có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 100 đến 3000mg/kg hydro peroxit; propen chưa phản ứng được tách ra khỏi hỗn hợp phản ứng; hỗn hợp phản ứng đã loại bỏ propen được cho cất tiếp trong cột cất để tạo ra dòng sản phẩm phía trên chứa propen oxit và metanol và dòng sản phẩm đáy; và propen oxit được tách ra khỏi dòng sản phẩm phía trên. Một axit được thêm vào hỗn hợp phản ứng đã loại bỏ propen và/hoặc vào cột cất ở cùng cấp hoặc trên điểm nạp liệu đối với hỗn hợp phản ứng đã loại bỏ propen và/hoặc được cho tiếp xúc với phần nạp liệu của cột cất để thu được độ pH biểu kiến trong dòng sản phẩm đáy nằm trong khoảng 3 đến 4,5, điều này sẽ làm giảm hàm lượng nitơ của propen oxit đã được tách ra.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình tạo ra propen oxit from propen và hydro peroxit mà propen oxit có hàm lượng hợp chất nitơ thấp.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Quá trình oxy hóa propen bằng hydro peroxit với sự có mặt của chất xúc tác titan silicalit được biết từ đơn yêu cầu cấp patent châu Âu số EP 0100119 A1. Phản ứng của propen với hydro peroxit với sự có mặt của chất xúc tác là titan zeolit thường được thực hiện trong dung môi metanol để đạt được tốc độ phản ứng và độ chọn lọc sản phẩm cao. Ngoài propen oxit, phản ứng epoxy hóa tạo ra các sản phẩm phụ từ phản ứng của propen oxit với nước hoặc metanol, chẳng hạn như 1,2-propandiol, 1-metoxi-2-propanol và 2-metoxi-1-propanol, và từ sự phân cắt glycol oxy hóa, như formaldehyt, axetaldehyt.

Đơn yêu cầu cấp patent châu Âu EP 0230949 A1 mô tả rằng việc trung hòa chất xúc tác titan silicalit cải thiện tính chọn lọc đối với propen oxit bằng cách giảm sự hình thành các sản phẩm phụ 1,2-propandiol, 1-metoxi-2-propanol và 2-metoxi-1-propanol. Amoniac có thể được sử dụng để trung hòa chất xúc tác.

Các công bố đơn quốc tế số WO 01/57010 và WO 03/018567 mô tả quá trình tạo thành hỗn hợp phản ứng epoxy hóa propen với hydro peroxit trong dung môi metanol, trong đó hỗn hợp phản ứng được khử áp suất được tách trong thiết bị bay hơi trước để tạo ra sản phẩm đầu bao gồm propen oxit và từ 20 đến 60% lượng metanol được đưa vào và sản phẩm đáy có chứa nước và phần còn lại của metanol để giảm thiểu sự thủy phân propen oxit trong quá trình xử lý hỗn hợp phản ứng.

Công bố đơn quốc tế số WO 2004/048355 tiết lộ phương pháp loại bỏ cả metanol và axetaldehyt ra khỏi propen oxit thô trong một cột chưng cất duy nhất bằng phương pháp chưng cất chiết suất trong đó hợp chất có chứa nhóm NH_2 không được

thể và có khả năng phản ứng với axetaldehyt ở các điều kiện chung cất được nạp liệu bổ sung tại mức nạp liệu hoặc cao hơn điểm nạp liệu của propen oxit thô. Tốt hơn là, nên sử dụng dung dịch hydrazin trong nước làm hợp chất nạp liệu bổ sung. Nước đặc biệt được ưu tiên làm dung môi chiết. Phương pháp này tạo ra propen oxit có độ tinh khiết cao để tạo ra các polyete polyol.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Các Tác giả sáng chế này đã quan sát thấy rằng propen oxit, được tạo ra bằng cách oxy hóa propen bằng hydro peroxit trong đó amoniac được thêm vào để trung hòa chất xúc tác titan zeolit epoxit hóa, có thể chứa các hợp chất nitơ với số lượng có thể dẫn đến các vấn đề về chất lượng nếu propen oxit ở xa hơn được chế biến thành polyete polyol và polyuretan có nguồn gốc từ polyete polyol. Các Tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng một propen oxit có hàm lượng hợp chất nitơ bị giảm có thể được tạo ra bằng cách tạo hỗn hợp phản ứng của phản ứng epoxy hóa bằng cách loại bỏ propen, sau đó là chưng cất liên tục tách hỗn hợp phản ứng đã loại bỏ propen thành dòng sản phẩm bao gồm propen oxit và metanol và dòng sản phẩm đáy bao gồm metanol và nước, trong đó axit được thêm vào quá trình chưng cất liên tục với một lượng điều chỉnh độ pH biểu kiến của sản phẩm đáy trong một phạm vi pH cụ thể nơi có thể cuốn theo các hợp chất chứa nitơ trong dòng sản phẩm phía trên được giảm thiểu và tổn thất sản phẩm do thủy phân và phân giải propen oxit có thể được giữ ở mức thấp.

Do đó, đối tượng của sáng chế là quy trình tạo ra propen oxit, quy trình này bao gồm các bước:

- a) cho propen phản ứng với hydro peroxit với sự có mặt của dung môi metanol, của chất xúc tác titan zeolit epoxit hóa và của ít nhất một hợp chất chứa nitơ có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 100 đến 3000mg/kg hydro peroxit, ở lượng dư mol propen to hydro peroxit để thu được hỗn hợp phản ứng;
- b) tách tất cả hoặc một phần của propen chưa phản ứng ra khỏi hỗn hợp phản ứng của bước a) để thu được hỗn hợp phản ứng đã loại bỏ propen;

- c) đưa hỗn hợp phản ứng đã loại bỏ propen của bước b) vào bước cất trong cột cất để tạo ra dòng sản phẩm phía trên chứa propen oxit và metanol và dòng sản phẩm đáy chứa metanol và nước;
- d) và tách propen oxit ra khỏi dòng sản phẩm phía trên của bước c);

trong đó bước c) được thực hiện sau khi tiếp xúc với và/hoặc với sự có mặt của một axit với điều kiện với lượng để tạo ra độ pH biểu kiến trong dòng sản phẩm đáy nằm trong khoảng 3 đến 4.5.

Mô tả chi tiết sáng chế

Trong bước a) của quy trình theo sáng chế, propen được cho phản ứng với hydro peroxit để thu được hỗn hợp phản ứng. Phản ứng được thực hiện ở lượng dư mol propen so với hydro peroxit và với sự có mặt của dung môi metanol, của chất xúc tác titan zeolit epoxit hóa và của ít nhất một hợp chất chứa nitơ có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 100 đến 3000mg/kg hydro peroxit. Một ví dụ nổi bật về hợp chất chứa nitơ này là amoniac.

Propen được sử dụng với số mol dư thành hydro peroxit, tốt hơn là, theo tỷ lệ mol của propen đối với hydro peroxit từ 1,1:1 đến 30:1, tốt hơn là, 2:1 đến 10:1 và Tốt hơn là, 3:1 đến 5:1. Theo một phương án được ưu tiên, propen được sử dụng với lượng dư đủ để duy trì pha lỏng bổ sung giàu propen trong suốt bước a). Propen có thể chứa propan, tốt hơn là, với tỷ lệ mol của propan so với propen nằm trong khoảng từ 0,001 đến 0,20 và Tốt hơn là, nằm trong khoảng từ 0,08 đến 0,12.

Hydro peroxit có thể được sử dụng dưới dạng dung dịch nước, tốt hơn là, chứa từ 30 đến 75% trọng lượng hydro peroxit và Tốt hơn là, từ 40 đến 70% trọng lượng. Tốt hơn là, tạo ra dung dịch hydro peroxit trong nước bằng quy trình anthraquinon.

Phản ứng của propen với hydro peroxit được thực hiện với sự có mặt của dung môi metanol. Dung môi metanol có thể là metanol loại kỹ thuật, dòng dung môi được thu hồi trong quá trình hình thành hỗn hợp phản ứng epoxy hóa hoặc hỗn hợp của cả hai. Dung môi metanol có thể bao gồm các dung môi khác với lượng nhỏ, chẳng hạn như etanol, với lượng dung môi khác Tốt hơn là, nhỏ hơn 2% trọng lượng. Dung môi

metanol cũng có thể chứa nước, tốt hơn là, nước từ 2 đến 13% trọng lượng. Tốt hơn là, sử dụng dung môi metanol trong quá trình epoxy hóa theo tỷ lệ khối lượng từ 0,5 đến 20 so với khối lượng kết hợp của nước và hydro peroxit.

Chất xúc tác titan zeolit epoxit hóa được sử dụng trong bước a) Tốt hơn là, bao gồm các nguyên tử titan trên các vị trí mạng tinh thể silic. Tốt hơn là, sử dụng chất xúc tác titan silicalit, tốt hơn là, có cấu trúc tinh thể MFI hoặc MEL. Tốt hơn là, sử dụng chất xúc tác titan silicalit-1 với cấu trúc MFI như đã biết từ đơn yêu cầu cấp patent châu Âu EP 0100119 A1, được sử dụng. Chất xúc tác titan silicalit tốt hơn được sử dụng làm chất xúc tác định hình ở dạng hạt, chất đùn hoặc cơ thể có hình dạng. Đối với quá trình định hình, chất xúc tác có thể chứa 1 đến 99% chất kết dính hoặc vật liệu mang, tất cả các chất kết dính và vật liệu mang phù hợp không phản ứng với hydro peroxit hoặc propen oxit trong các điều kiện phản ứng được sử dụng cho quá trình oxy hóa epoxit, silica được ưu tiên hơn chất kết dính. Các dịch đùn có đường kính từ 1 đến 5mm được ưu tiên sử dụng làm chất xúc tác định hình. Lượng chất xúc tác được sử dụng có thể thay đổi trong các giới hạn rộng và Tốt hơn là, được chọn sao cho đạt được mức tiêu thụ hydro peroxit trên 90%, tốt hơn là, hơn 95% trong vòng 1 phút đến 5 giờ trong điều kiện phản ứng oxy hóa được sử dụng.

Tốt hơn là, phản ứng epoxy hóa ở bước a) được thực hiện ở nhiệt độ từ 20 đến 80°C, tốt hơn là, ở 25 đến 60°C. Tốt hơn là, phản ứng epoxy hóa được thực hiện ở áp suất cao hơn áp suất hơi của propen ở nhiệt độ phản ứng để duy trì propen hòa tan trong dung môi hoặc ở dạng pha lỏng riêng biệt. Áp suất trong bước a) Tốt hơn là, từ 1,9 đến 5,0MPa, tốt hơn là, 2,1 đến 3,6MPa và Tốt hơn là, 2,4 đến 2,8MPa. Sử dụng một lượng dư propen ở áp suất cao tạo ra tốc độ phản ứng và chuyển hóa hydro peroxit cao, đồng thời có tính chọn lọc cao đối với propen oxit.

Phản ứng epoxy hóa được thực hiện với sự có mặt của amoniac để làm cải thiện tính chọn lọc của epoxit như được mô tả trong đơn yêu cầu cấp patent châu Âu EP 0230949 A2. Amoniac được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 100 đến 3000mg/kg hydro peroxit. Tốt hơn là, amoniac được thêm vào dòng nạp liệu ở bước a).

Tốt hơn là, phản ứng epoxy hóa ở bước a) được thực hiện liên tục, tốt hơn là, trong lò phản ứng có tầng cố định bằng cách cho hỗn hợp bao gồm propen, hydro peroxit và dung môi đi qua tầng cố định chứa chất xúc tác zeolit titan định hình. Tốt hơn là, lò phản ứng cố định là một lò phản ứng bó ống và lớp cố định xúc tác được bố trí bên trong các ống của lò phản ứng. Tốt hơn là, lò phản ứng cố định được trang bị phương tiện làm mát và được làm mát bằng phương tiện làm mát chất lỏng. Tốt hơn là, điều chỉnh nhiệt độ dọc theo chiều dài của lớp cố định chất xúc tác để giữ cho nhiệt độ phản ứng ở mức 70 đến 98%, tốt hơn là, từ 80 đến 95%, của chiều dài của lớp cố định chất xúc tác trong phạm vi nhỏ hơn 5°C, tốt hơn là, trong phạm vi từ 0,5 đến 3°C. Tốt hơn là, nhiệt độ của môi chất làm mát được cấp cho phương tiện làm mát được điều chỉnh đến giá trị thấp hơn nhiệt độ tối đa trong tầng cố định chất xúc tác từ 3 đến 13°C. Tốt hơn là, hỗn hợp phản ứng oxy hóa đi qua lớp xúc tác ở chế độ dòng chảy xuống, tốt hơn là, với vận tốc bề mặt từ 1 đến 100m/giờ, tốt hơn là, 5 đến 50m/giờ, tốt hơn là, 5 đến 30m/giờ. Vận tốc bề mặt được định nghĩa là tỷ số giữa tốc độ dòng thể tích/tiết diện của lớp xúc tác. Ngoài ra, nên cho hỗn hợp phản ứng đi qua lớp chất xúc tác với vận tốc không gian theo giờ lỏng (*liquid hourly space velocity*: LHSV) từ 1 đến 20 giờ 1, tốt hơn là, 1,3 đến 15 giờ 1. Đặc biệt ưu tiên duy trì lớp xúc tác ở trạng thái nhỏ giọt trong quá trình phản ứng epoxy hóa. Các điều kiện thích hợp để duy trì trạng thái nhỏ giọt trong quá trình phản ứng epoxy hóa được bộc lộ trong Công bố đơn quốc tế số WO 02/085873 từ trang 8 dòng 23 đến trang 9 dòng 15. Tốt hơn là, phản ứng epoxy hóa được thực hiện với chất xúc tác cố định được duy trì ở trạng thái nhỏ giọt tại áp suất gần với áp suất hơi của propen ở nhiệt độ phản ứng, sử dụng lượng dư propen tạo ra hỗn hợp phản ứng bao gồm hai pha lỏng, pha giàu dung môi và pha lỏng giàu propen. Hai hoặc nhiều lò phản ứng cố định có thể được vận hành song song hoặc nối tiếp để có thể vận hành liên tục quá trình epoxy hóa khi tái tạo chất xúc tác epoxit.

Trong bước b) của quy trình theo sáng chế, tất cả hoặc một phần propen không phản ứng được tách khỏi hỗn hợp phản ứng của bước a) để tạo ra hỗn hợp phản ứng đã loại bỏ propen. Propen không phản ứng có thể được tách ra khỏi hỗn hợp phản ứng ở bước a) bằng bất kỳ phương pháp nào đã biết từ kỹ thuật trước. Tốt hơn là, propen không phản ứng được tách ra khỏi hỗn hợp phản ứng ở bước a) bằng cách giảm áp suất. Tốt hơn là, hơi propen được tạo thành do giảm áp suất được nén lại và làm lạnh

để thu hồi propen bằng cách ngưng tụ. Việc giảm áp suất tốt hơn nên được thực hiện trong ít nhất hai giai đoạn với các giai đoạn hồi quy tương ứng như được mô tả trong Công bố đơn quốc tế số WO 2017/089079. Tốt hơn là, hơi propen nén được đưa đến cột chưng cất propen và được tách thành sản phẩm ở trên bao gồm propen không phản ứng và sản phẩm đáy chứa các hợp chất có nhiệt độ sôi cao hơn propen, chẳng hạn như propen oxit và dung môi metanol. Sản phẩm phía trên bao gồm propen không phản ứng có thể được tái chế thành phản ứng epoxy hóa. Sản phẩm đáy có thể được kết hợp với hỗn hợp phản ứng đã loại bỏ propen còn lại sau khi giảm áp suất.

Trong bước c) của quy trình theo sáng chế, hỗn hợp phản ứng đã loại bỏ propen ở bước b) được chưng cất trong cột chưng cất để tạo ra dòng sản phẩm phía trên bao gồm propen oxit và metanol và dòng sản phẩm đáy bao gồm metanol và nước. Trong bối cảnh công nghiệp, quá trình chưng cất thường được thực hiện liên tục. Tốt hơn là, cột chưng cất có từ 5 đến 20 giai đoạn tách lý thuyết trong phần tách và tốt hơn là, có ít hơn 3 giai đoạn tách lý thuyết trong phần chỉnh lưu. Tốt hơn là, vận hành cột chưng cất mà không có hồi lưu và tốt hơn là, không có bộ phận chỉnh lưu để giảm thiểu thời gian lưu lại của propen oxit trong cột chưng cất. Tốt hơn là, vận hành cột chưng cất ở áp suất từ 0,16 đến 0,3MPa. Tốt hơn là, vận hành cột chưng cất để tạo ra sản phẩm bao gồm từ 20 đến 60% metanol có trong hỗn hợp phản ứng đã loại bỏ propen ở bước b).

Theo sáng chế, quá trình chưng cất được thực hiện khi có axit và/hoặc sau khi tiếp xúc với axit, trong đó axit được tạo ra với lượng tạo ra độ pH biểu kiến trong dòng sản phẩm đáy từ 3 đến 4,5. Việc thêm và/hoặc tiếp xúc với axit với một lượng tạo ra độ pH biểu kiến trong dòng sản phẩm đáy từ 3 đến 4,5 làm giảm sự chuyển tải của các hợp chất chứa nito từ hỗn hợp phản ứng đã loại bỏ propen vào dòng sản phẩm phía trên bao gồm propen oxit và metanol với không có sự mất mát đáng kể propen oxit bằng cách thủy phân xúc tác axit và quá trình hòa tan trong cột chưng cất sẽ xảy ra ở pH biểu kiến thấp hơn trong dòng sản phẩm đáy.

Từ quan điểm kỹ thuật, có một số giải pháp để thực hiện xử lý axit theo sáng chế: Cách đơn giản nhất là sử dụng axit lỏng có thể được trộn với hỗn hợp phản ứng đã loại bỏ propen thu được ở bước b) trước khi đưa nó vào cột chưng cất. Ngoài ra,

axit lỏng có thể được đưa riêng vào cột chưng cất tại điểm nạp liệu ở cùng mức hoặc cao hơn điểm nạp liệu đối với hỗn hợp phản ứng đã loại bỏ propen. Tuy nhiên, một lựa chọn khác là cho axit tiếp xúc với hỗn hợp phản ứng đã loại bỏ propen thu được ở bước b) trước khi đưa nó vào cột chưng cất. Trong Bản mô tả này, “tiếp xúc” có nghĩa là xử lý axit mà không cần pha trộn. Điều này có thể đạt được bằng cách sử dụng một axit đặc. Axit rắn có thể được tạo ra trong một lớp mà qua đó hỗn hợp phản ứng đã loại bỏ propen được dẫn động trước khi vào cột chưng cất. Về mặt kỹ thuật, axit rắn được thực hiện bằng cách nạp một axit lỏng lên chất mang rắn. Hệ thống axit rắn như vậy được gọi là nhựa trao đổi ion.

Mặc dù chỉ ưu tiên chọn một phương án kỹ thuật để điều chỉnh độ pH đáy, nhưng cũng có thể kết hợp nhiều biện pháp. Trong trường hợp đó, liều lượng axit trong mỗi lần đo cần phải được điều chỉnh để đạt được độ pH mong muốn của dòng sản phẩm đáy của cột chưng cất.

Độ pH mong muốn liên quan đến độ pH biểu kiến. Thuật ngữ “pH biểu kiến” ở đây đề cập đến một giá trị được xác định bằng cách đo với điện cực thủy tinh sử dụng máy đo pH thương mại được hiệu chuẩn với dung dịch đệm nước có độ pH đã biết để đo các dung dịch nước loãng. Độ pH biểu kiến này khác với độ pH danh nghĩa, tức là logarit âm của hoạt độ ion hydro, bởi một giá trị không đổi vì điện thế bình thường của điện cực thủy tinh trong dòng sản phẩm đáy, bao gồm metanol và hydro peroxit không phản ứng, khác với điện thế bình thường trong nước tinh khiết. Giá trị mong muốn của pH biểu kiến nằm trong khoảng từ 3 đến 4,5. Tốt hơn là, độ pH biểu kiến nằm trong khoảng giá trị từ 3,5 đến 4,5.

Tốt hơn là, ở bước c) axit được thêm vào hỗn hợp phản ứng đã làm cạn propen trước khi đưa nó vào cột chưng cất hoặc được thêm vào cột chưng cất ở điểm nạp liệu ở cùng mức hoặc cao hơn điểm nạp liệu cho hỗn hợp phản ứng đã loại bỏ propen. Axit được thêm vào với một lượng tạo ra độ pH biểu kiến trong dòng sản phẩm đáy từ 3 đến 4,5 và Tốt hơn là, từ 3,5 đến 4,5. Lượng axit được thêm vào phụ thuộc vào hợp chất chứa nito có trong hỗn hợp phản ứng loại bỏ propen. Trong trường hợp hợp chất chứa nito là amoniac, tỷ lệ mol của axit đã tạo ra so với amoniac có trong hỗn hợp phản ứng đã loại bỏ propen ở bước b) là từ 0,025 đến 2, tốt hơn là, từ 0,025 đến 0,3.

Axit có thể là axit hữu cơ, chẳng hạn như axit cacboxylic hoặc axit sulfonic, hoặc axit vô cơ. Tốt hơn là, axit có pKa nhỏ hơn 5 trong dung dịch nước, tốt hơn là, nằm trong khoảng từ -10 đến 4,9. Tốt hơn là, axit sulfuric được thêm vào ở bước c).

Trong bước d) của quy trình theo sáng chế, propen oxit được tách ra khỏi dòng sản phẩm phía trên của bước c), tốt hơn là, bằng một hoặc nhiều lần chưng cất được thực hiện liên tục.

Tốt hơn là, bước d) bao gồm phần chưng cất chiết suất trong cột chưng cất chiết suất. Quá trình chưng cất chiết xuất sử dụng dung môi chiết là nước để tạo ra propen oxit tinh khiết làm sản phẩm đầu và sản phẩm đáy bao gồm nước và metanol. Ngoài ra, hợp chất phản ứng có chứa ít nhất một nhóm NH_2 không thể và có khả năng phản ứng với thành phần có nhóm carbonyl, tốt hơn là, một aldehyt, tốt hơn là, axetaldehyt và/hoặc propionaldehyt và/hoặc fomaldehyt, ở các điều kiện chưng cất chiết suất nói trên để tạo thành hợp chất có nhiệt độ sôi cao hơn nhiệt độ sôi của propen oxit được thêm vào phần chưng cất chiết xuất bằng dòng cấp vào cột chưng cất chiết suất hoặc trực tiếp vào cột chưng cất chiết suất tại điểm nạp liệu cao hơn điểm nạp liệu đối với propen oxit thô. Tốt hơn là, một propen oxit thô chứa từ 15 đến 97% khối lượng propen oxit và từ 2 đến 84% trọng lượng là metanol được đưa vào cột chưng cất chiết suất.

Cột chưng cất chiết suất có thể là cột khay chứa các khay rời rạc như khay sàng hoặc khay nắp bong bóng. Cột chưng cất chiết suất cũng có thể là một cột được đóng gói và có thể sử dụng cả bao gói ngẫu nhiên cũng như bao bì có cấu trúc, chẳng hạn như bao bì gạc kim loại. Cột chưng cất chiết suất cũng có thể kết hợp các phần với khay rời rạc và các phần có bao gói. Nói chung, cột chưng cất chiết xuất cũng sẽ bao gồm ít nhất một bình ngưng trên cao và ít nhất một bộ khởi động lại cột. Tốt hơn là, cột chưng cất chiết xuất có ít nhất hai điểm nạp, điểm nạp liệu A để nạp propen oxit thô ở phần giữa của cột chưng cất chiết suất và điểm nạp liệu B để nạp dung môi chiết nước nằm trên điểm nạp liệu A. Các điểm nạp liệu xác định ba phần của cột chưng cất chiết suất, phần tước giữa đáy cột và điểm nạp liệu A, phần chiết giữa điểm nạp liệu A và điểm nạp liệu B và phần chính lưu giữa điểm nạp liệu B và đỉnh của cột chưng cất chiết suất. Tốt hơn nên sử dụng cột chưng cất có hiệu suất tách từ 10 đến 30 giai đoạn

lý thuyết trong phần tách, hiệu suất tách từ 15 đến 40 giai đoạn lý thuyết trong phần chiết và hiệu suất tách từ 20 đến 60 giai đoạn lý thuyết trong phần chỉnh lưu, nghĩa là điểm cấp liệu B Tốt hơn là, nằm trong khoảng từ 15 đến 40 giai đoạn tách lý thuyết phía trên điểm cấp liệu A và từ 20 đến 60 giai đoạn tách lý thuyết bên dưới đỉnh của cột chưng cất chiết suất.

Dung môi chiết trong nước nên chứa hơn 80% trọng lượng là nước, tốt hơn là, chứa hơn 90% trọng lượng là nước. Tốt hơn là, dung môi chiết là nước không chứa thêm dung môi nào khác ngoài nước. Tốt hơn là, chưng cất chiết tách được vận hành liên tục và dung môi chiết được đưa vào cột chưng cất chiết với tốc độ tạo ra tỷ lệ khối lượng của dung môi chiết so với lượng metanol chứa trong nguyên liệu thô propen oxit từ 0,01 đến 1, tốt hơn là, từ 0,03 đến 0,2. Việc sử dụng một lượng dung môi chiết nước như vậy mang lại hiệu quả chiết xuất metanol và sản phẩm propen oxit với hàm lượng metanol thấp, đồng thời tránh thủy phân propen oxit trong cột chưng cất chiết suất.

Tốt hơn là, đưa hợp chất phản ứng vào cột chưng cất chiết xuất được trộn với dung môi chiết. Tốt hơn là, chọn lượng hợp chất phản ứng được đưa vào cột chưng cất sao cho tỷ lệ mol của hợp chất phản ứng so với hợp chất có nhóm carbonyl nằm trong khoảng từ 0,25 đến 10. Tốt hơn là, khoảng này kéo dài từ 0,5 đến 10, tốt hơn là, từ 3 đến 8. Số lượng chính xác của tỷ lệ mol phụ thuộc vào số nhóm NH_2 thực sự phản ứng của hợp chất phản ứng: Một hợp chất phản ứng có một số nhóm NH_2 cần được thêm vào hợp chất chứa carbonyl với tỷ lệ thấp hơn thành phần phản ứng chỉ có một nhóm NH_2 . Tuy nhiên, ngay cả khi hợp chất phản ứng mang nhiều nhóm NH_2 , không phải trong mọi trường hợp mọi nhóm NH_2 đều phản ứng với thành phần carbonyl. Do đó, số lượng nhóm NH_2 thực sự phản ứng quyết định tỷ lệ số mol của hợp chất phản ứng với hợp chất chứa carbonyl. Việc sử dụng một lượng hợp chất phản ứng như vậy mang lại hiệu quả chuyển đổi các hợp chất carbonyl thành các hợp chất sôi cao và tạo ra sản phẩm propen oxit với hàm lượng thấp axetaldehyt và các hợp chất carbonyl khác. Đồng thời, sự hình thành sản phẩm phụ do phản ứng của hợp chất phản ứng với propen oxit có thể được giữ ở mức thấp. Theo một phương án được ưu tiên, hợp chất phản ứng có cấu trúc $\text{R}^1\text{-Y-NH}_2$, trong đó Y là oxy hoặc NR_2 và R^1 và R^2 độc lập với nhau là hydro, nhóm alkyl hoặc nhóm aryl. Muối của các hợp chất phản ứng này với

một nhóm NH_2 được proton hóa cũng có thể được sử dụng. Các hợp chất có cấu trúc $\text{R}^1\text{-Y-NH}_2$ được ưu tiên là hydrazin, hydrazin monohydrat, muối hydrazini, hydroxylamin và hydroxylamoni. Theo một phương án được ưu tiên thay thế, hợp chất phản ứng là diaminoalkan có từ 2 đến 6 nguyên tử cacbon, tốt hơn là, 1,2-diaminoetan, 1,2-diaminopropan hoặc 1,3-diaminopropan và tốt nhất là 1,2-diaminoetan. Sau đó, lượng hợp chất phản ứng được đưa vào cột chưng cất được ưu tiên chọn sao cho tỷ lệ mol của hợp chất phản ứng so với axetaldehyt nằm trong khoảng từ 0,5 đến 10, tốt hơn là, từ 3 đến 8. So với hợp chất phản ứng có cấu trúc $\text{R}^1\text{-Y-NH}_2$, việc sử dụng diaminoalkan làm hợp chất phản ứng làm giảm sự hình thành các amin dễ bay hơi khi các sản phẩm phản ứng tạo ra từ phản ứng của axetaldehyt với hợp chất phản ứng có chứa nhóm NH_2 được hydro hóa trong bước tiếp theo của quá trình hydro hóa sản phẩm đáy của chưng cất chiết xuất.

Theo một phương án được ưu tiên, bước d) bao gồm bước tách propen khỏi dòng sản phẩm phía trên của bước c) trước khi chưng cất chiết xuất như được mô tả trong các đoạn trên. Tốt hơn là, propen oxit và metanol được ngưng tụ từ dòng sản phẩm phía trên của bước c) và propen được tách khỏi phần ngưng tụ thu được trong cột tách propen tạo ra dòng dưới cùng bao gồm propen oxit và metanol về cơ bản không chứa propen. Tốt hơn là, propen đã tách ra được kết hợp với hơi propen được tạo thành bằng bước giảm áp suất và được nén lại như được mô tả thêm ở trên trong đoạn [016].

Theo một phương án khác của sáng chế, dòng sản phẩm phía trên của bước c), tùy ý sau khi loại bỏ propen, được trộn với dung dịch kiềm trong nước và hỗn hợp thu được được phản ứng trong 1 đến 200 phút, tốt hơn là, từ 1 đến 60 phút, ở nhiệt độ từ 20 đến 100°C trước khi hỗn hợp được đưa vào chưng cất chiết xuất. Dung dịch kiềm trong nước Tốt hơn là, dung dịch nước của natri hydroxit, kali hydroxit, hoặc natri cacbonat. Ưu tiên nhất là các dung dịch natri hydroxit trong nước có chứa từ 0,1 đến 56% trọng lượng natri hydroxit. Lượng dung dịch kiềm trong nước được ưu tiên chọn sao cho tỷ lệ mol của các ion hydroxit được đưa vào trong dung dịch kiềm trong nước so với lượng metyl format chứa trong propen oxit thô nằm trong khoảng từ 1,1 đến 4. bước c) với dung dịch kiềm trong nước chuyển đổi metyl format có trong dòng bằng

cách thủy phân nó thành metanol và format. Propen oxit tinh khiết thu được theo phương án này của sáng chế có hàm lượng methyl format giảm. Tốt hơn là, lượng dung dịch kiềm trong nước được chọn để thu được propen oxit tinh khiết có hàm lượng methyl format nhỏ hơn 100 ppm theo trọng lượng.

Dòng sản phẩm đáy của bước c) bao gồm metanol và nước tốt hơn là, được tách ra trong ít nhất một giai đoạn chưng cất để tạo ra metanol thu hồi như một sản phẩm đầu. Tốt hơn là, dòng sản phẩm đáy được tách ra trong hai giai đoạn chưng cất tiếp theo để tạo ra metanol được thu hồi như một sản phẩm chính từ cả hai giai đoạn. Tốt hơn là, hai giai đoạn chưng cất được vận hành với áp suất cao hơn trong giai đoạn thứ hai và hơi sản phẩm trên cao từ giai đoạn thứ hai được sử dụng để làm nóng thiết bị bay hơi đáy của giai đoạn đầu tiên nhằm tiết kiệm năng lượng. Tốt hơn là, một axit được thêm vào ít nhất một trong các giai đoạn chưng cất hoặc trước khi chưng cất. Khi axit được thêm vào giai đoạn chưng cất, tốt hơn là, thêm axit ở điểm cấp liệu phía trên điểm cấp liệu đối với hỗn hợp dung môi và ở dưới đỉnh cột. Axit cũng có thể được thêm vào dòng hồi lưu của cột chưng cất. Tốt hơn là, axit được cho vào trước khi chưng cất. Thêm một axit làm giảm hàm lượng các amin hữu cơ dễ bay hơi trong metanol được thu hồi. Tốt hơn là, nên thêm axit với một lượng tạo ra hàm lượng nitơ dưới 250 ppm tính theo trọng lượng ở dạng các hợp chất nitơ hữu cơ trong metanol thu hồi, tốt hơn là, với một lượng tạo ra hàm lượng nitơ dưới 50 ppm tính theo trọng lượng ở dạng của các hợp chất nitơ hữu cơ. Axit có thể là một axit khoáng, chẳng hạn như axit nitric, axit sulfuric, axit clohydric, axit photphoric hoặc axit pecloric; axit sulfonic, chẳng hạn như axit sulfonic metan; hoặc axit cacboxylic, chẳng hạn như axit fomic, axit axetic, axit propionic, axit butyric, axit pentanoic, axit hexanoic, axit heptanoic, axit octanoic, axit nonanoic, axit decanoic, axit undecanoic, axit dodecanoic, axit oxalic, axit malonic, succinic axit, axit glutaric, axit adipic, axit maleic hoặc axit fumaric. Ưu tiên là axit sulfuric và axit photphoric, ưu tiên nhất là axit sulfuric. Lượng nitơ ở dạng hợp chất nitơ hữu cơ có thể được xác định là hiệu số giữa tổng lượng nitơ và lượng nitơ ở dạng hợp chất nitơ vô cơ. Tổng lượng nitơ có thể được xác định bằng phương pháp Kjeldahl như được mô tả trong DIN 53625 hoặc bằng cách đốt cháy với oxy và xác định NO tạo thành bằng cách phát quang hóa học theo DIN EN 12260. Metanol thu hồi thường sẽ không chứa các hợp chất vô cơ ngoài amoniac và lượng

nitơ ở dạng hợp chất nitơ vô cơ có thể được xác định bằng sắc ký ion của mẫu đã axit hóa phát hiện các ion amoni. Tốt hơn là, thêm axit với một lượng tạo ra pH biểu kiến từ 1,6 đến 5,0, tốt hơn là, từ 1,8 đến 4,0, trong sản phẩm đáy còn lại sau khi thu hồi metanol. Tốt hơn hết là metanol thu hồi được tái chế ở bước a) của quy trình.

Dòng sản phẩm đáy của bước c) Tốt hơn là, phải qua quá trình hydro hóa xúc tác trước khi nó được chưng cất để thu hồi metanol. Tốt hơn là, quá trình hydro hóa xúc tác được thực hiện ở áp suất riêng phần hydro từ 0,5 đến 30MPa, tốt hơn là, từ 1 đến 25MPa và Tốt hơn là, từ 1 đến 5MPa. Tốt hơn là, nhiệt độ nằm trong khoảng từ 80 đến 180°C, tốt hơn là, từ 90 đến 150°C. Quá trình hydro hóa xúc tác được thực hiện với sự có mặt của chất xúc tác hydro hóa, tốt hơn là, chất xúc tác hydro hóa dị thể. Niken Raney và Raney coban có thể được sử dụng làm chất xúc tác hydro hóa. Tốt hơn là, sử dụng chất xúc tác kim loại được mang bao gồm một hoặc nhiều kim loại được chọn từ nhóm bao gồm Ru, Rh, Pd, Pt, Ag, Ir, Fe, Cu, Ni và Co trên chất hỗ trợ xúc tác. Tốt hơn là, kim loại là bạch kim, paladi, iridi, rutheni hoặc niken và tốt hơn là, rutheni hoặc niken. Chất hỗ trợ chất xúc tác có thể là bất kỳ chất rắn nào trơ và không bị biến chất trong các điều kiện hydro hóa. Thích hợp làm chất hỗ trợ xúc tác là than hoạt tính, các oxit SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 và Al_2O_3 , và các oxit hỗn hợp bao gồm ít nhất hai silic, nhôm, titan và zircon. SiO_2 , Al_2O_3 , và các oxit hỗn hợp của silic và nhôm được ưu tiên sử dụng làm chất hỗ trợ xúc tác cho chất xúc tác kim loại được mang. Tốt hơn là, chất mang xúc tác có dạng hình cầu, viên nén, viên nén, viên cốm hoặc dịch ép đùn. Ưu tiên là dịch ép đùn có đường kính từ 0,5mm đến 5mm, đặc biệt là từ 1mm đến 3mm và chiều dài từ 1mm đến 10mm. Tốt hơn là, chất xúc tác kim loại được mang bao gồm từ 0,01 đến 60% trọng lượng kim loại. Tốt hơn là, chất xúc tác kim loại quý được mang bao gồm từ 0,1 đến 5% kim loại. Tốt hơn là, chất xúc tác niken và coban được mang chứa từ 10 đến 60% kim loại. Chất xúc tác kim loại được mang có thể được điều chế bằng các phương pháp đã biết trong lĩnh vực này, tốt hơn là, ngâm tẩm chất hỗ trợ xúc tác với một muối kim loại, sau đó khử muối kim loại thành kim loại có hoạt tính xúc tác. Các chất xúc tác kim loại được mang thích hợp có sẵn trên thị trường, ví dụ như từ Clariant với tên thương mại NISAT® và từ Evonik Industries với tên thương mại Octolyst®. Quá trình hydro hóa xúc tác chuyển hydro peroxit chưa phản ứng thành nước và peroxit sản phẩm phụ 1 hydroperoxy-2-propanol và 2

hydroperoxy-1-propanol được hình thành ở bước a) thành 1,2 propandiol và ngăn chặn sự hình thành sản phẩm phụ do phân hủy peroxit trong công việc tiếp theo -up giai đoạn. Tốt hơn là, quá trình hydro hóa xúc tác được thực hiện để chuyển hóa hydro peroxit tạo ra hỗn hợp dung môi hydro hóa chứa ít hơn 0,1% trọng lượng hydro peroxit. Quá trình hydro hóa cũng chuyển hóa các sản phẩm phụ của aldehyt và xeton, chẳng hạn như axetaldehyt, thành các rượu tương ứng, với mức độ chuyển đổi tùy thuộc vào chất xúc tác và điều kiện phản ứng được sử dụng. Việc chuyển đổi quá trình hydro hóa axetaldehyt thành etanol có thể được điều chỉnh bằng cách thay đổi thời gian phản ứng và áp suất riêng phần hydro và nhiệt độ được sử dụng trong quá trình hydro hóa xúc tác và Tốt hơn là, được điều chỉnh để tạo ra hỗn hợp dung môi hydro hóa chứa từ 1 đến 1000 mg/kg axetaldehyt.

Nếu bước d) của quy trình bao gồm phần chưng cất chiết xuất, thì tốt hơn là sản phẩm đáy của quá trình chưng cất chiết xuất được kết hợp với dòng sản phẩm đáy của bước c) trước khi thu hồi metanol. Nếu dòng sản phẩm đáy của bước c) được hydro hóa xúc tác, thì tốt hơn là sản phẩm đáy của quá trình chưng cất chiết xuất được kết hợp với dòng sản phẩm đáy của bước c) trước khi hydro hóa xúc tác. Các sản phẩm phản ứng tạo ra từ phản ứng của andehit và xeton với hợp chất phản ứng có chứa nhóm NH_2 sau đó sẽ được hydro hóa, tức là oxim và hydrazon sẽ được hydro hóa bằng cách thủy phân liên kết oxy-nitơ hoặc liên kết nitơ-nitơ và các imin sẽ được hydro hóa thành các amin tương ứng.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1 (so sánh)

Propen được epoxit hóa trong một lò phản ứng hình ống được làm mát với lớp xúc tác cố định là chất xúc tác titan silicalit ép đùn được bố trí trong ống phản ứng. Một hỗn hợp bao gồm 40% trọng lượng là propen, 7,7% trọng lượng là hydro peroxit, 3,3% trọng lượng là nước, 49% trọng lượng là metanol và 40ppm theo trọng lượng amoniac được đưa lên đỉnh của lò phản ứng và đi qua lớp xúc tác cố định ở chế độ nhỏ giọt. Áp suất trong lò phản ứng được giữ ở 2,7MPa (abs) bằng cách đưa nitơ vào. Nhiệt độ trong lò phản ứng về cơ bản là không đổi ở nhiệt độ trong khoảng từ 25 đến

60°C, điều chỉnh nhiệt độ trong quá trình phản ứng epoxy hóa để duy trì độ chuyển hóa hydro peroxit về cơ bản là không đổi từ 97,5 đến 98%. Hỗn hợp phản ứng ra khỏi lò phản ứng được giảm áp đến áp suất 0,25MPa (abs).

Hỗn hợp phản ứng đã được khử áp suất được đưa vào ở tốc độ 8,85kg/giờ vào giai đoạn trên cùng của cột tách sơ bộ có 18 giai đoạn theo lý thuyết. Cột tách sơ bộ được làm việc liên tục mà không có hồi lưu ở áp suất 0,25MPa (abs) propen oxit và metanol được ngưng tụ từ sản phẩm hơi phía trên của cột tách sơ bộ và propen được tách khỏi phần ngưng tụ thu được trong cột tách propen để tạo ra propen oxit thô ở dạng dòng đáy bao gồm 37% theo trọng lượng là propen oxit và 58% theo trọng lượng là metanol. Dòng sản phẩm đáy của cột phân tách sơ bộ có độ pH biểu kiến là 4,8 được đo bằng mô hình điện cực thủy tinh kết hợp Inlab Routine Pro-ISM của Mettler Toledo.

Propen oxit thô được đưa đến giai đoạn 90 (tính từ trên xuống) của cột chưng cất chiết xuất có hiệu suất tách 120 giai đoạn theo lý thuyết với tốc độ 3870g/giờ. 130 g/giờ dung dịch nước hydrazin hydrat 0,4% trọng lượng được đưa vào giai đoạn 60 (đếm từ trên xuống) của cột chưng cất chiết suất. Propen oxit tinh khiết, chứa dưới 1 mg/kg metanol và dưới 1 mg/kg axetaldehyt thu được dưới dạng sản phẩm phía trên của cột. Propen oxit tinh khiết có tổng hàm lượng nitơ là 0,6 mg/kg được xác định bằng phương pháp DIN EN 12260 (đốt cháy với oxy và xác định NO tạo thành bằng phương pháp phát quang hóa học). Hiệu suất của propen oxit là 89,0%, được tính trên hydro peroxit được cấp vào.

Ví dụ 2

Ví dụ 1 được lặp lại nhưng axit sulfuric dạng nước 2% trọng lượng được thêm vào hỗn hợp phản ứng đã khử áp suất bằng bơm định lượng ở tốc độ 20g/giờ trước khi cấp hỗn hợp phản ứng đã khử áp suất vào cột tách trước.

Dòng sản phẩm đáy của cột tách sơ bộ có độ pH biểu kiến là 3,8. Propen oxit tinh khiết chứa ít hơn 1mg/kg metanol và dưới 1mg/kg axetaldehyt và có tổng hàm lượng nitơ là 0,1mg/kg. Hiệu suất của propen oxit là 88,5%.

Ví dụ 3 (so sánh)

Ví dụ 1 được lặp lại với 160ppm theo trọng lượng amoniac trong hỗn hợp thức ăn cho đến lò phản ứng oxy hóa epoxit.

Dòng sản phẩm đáy của cột phân tách sơ bộ có độ pH biểu kiến là 5. Propen oxit tinh khiết chứa metanol dưới 1mg/kg và axetaldehyt 1mg/kg và có tổng hàm lượng nito là 0,5mg/kg. Hiệu suất của propen oxit là 86,6%.

Ví dụ 4

Ví dụ 3 được lặp lại nhưng axit sulfuric dạng nước 2% trọng lượng được thêm vào hỗn hợp phản ứng đã khử áp suất với tốc độ 20g/giờ trước khi cấp hỗn hợp phản ứng đã khử áp suất vào cột tách trước.

Dòng sản phẩm đáy của cột phân tách sơ bộ có độ pH biểu kiến là 4. Propen oxit tinh khiết chứa metanol dưới 1mg/kg và axetaldehyt 1mg/kg và có tổng hàm lượng nito là 0,3mg/kg. Hiệu suất của propen oxit là 86,7%.

Ví dụ 5 (so sánh)

Ví dụ 1 được lặp lại với 80 ppm tính theo trọng lượng amoniac trong hỗn hợp thức ăn vào lò phản ứng oxy hóa, thêm axit sulfuric dạng nước 10% trọng lượng vào hỗn hợp phản ứng đã được khử áp suất với tốc độ 16 g/giờ trước khi cấp hỗn hợp phản ứng đã khử áp suất vào cột tách trước.

Dòng sản phẩm đáy của cột tách sơ bộ có độ pH biểu kiến là 2,9 và hàm lượng các sản phẩm phụ 1-metoxi-2-propanol, 2-metoxi-1-propanol và 1,2-propandioli trong dòng sản phẩm đáy của cột trước khi tách được tăng hệ số khoảng 2 so với Ví dụ 1. Propen oxit tinh khiết chứa 30mg/kg metanol và 5mg/kg axetaldehyt và có tổng hàm lượng nito nhỏ hơn 0,1mg/kg. Hiệu suất của propen oxit là 82,7%.

Yêu cầu bảo hộ

1. Quy trình tạo ra propen oxit, quy trình này bao gồm các bước:

a) cho propen phản ứng với hydro peroxit với sự có mặt của dung môi metanol, của chất xúc tác titan zeolit epoxit hóa và của ít nhất một hợp chất chứa nito có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 100 đến 3000mg/kg hydro peroxit, ở lượng dư mol propen với hydro peroxit để thu được hỗn hợp phản ứng;

b) tách tất cả hoặc một phần của propen chưa phản ứng ra khỏi hỗn hợp phản ứng của bước a) để thu được hỗn hợp phản ứng đã loại bỏ propen;

c) đưa hỗn hợp phản ứng đã loại bỏ propen của bước b) vào bước cất trong cột cất để tạo ra dòng sản phẩm phía trên chứa propen oxit và metanol và dòng sản phẩm đáy chứa metanol và nước;

d) và tách propen oxit ra khỏi dòng sản phẩm phía trên của bước c);

khác biệt ở chỗ

bước c) được thực hiện sau khi tiếp xúc với và/hoặc với sự có mặt của một axit với điều kiện với lượng để tạo ra độ pH biểu kiến trong dòng sản phẩm đáy nằm trong khoảng 3 đến 4,5.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó hợp chất chứa nito nêu trên là amoniac và tỷ lệ mol của axit được tạo ra trong bước c) với amoniac được chứa trong hỗn hợp phản ứng đã loại bỏ propen của bước b) là nằm trong khoảng từ 0,025 đến 2.

3. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó axit được thêm vào hỗn hợp phản ứng đã loại bỏ propen trước khi nạp nó vào cột cất.

4. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó axit được thêm vào cột cất tại điểm nạp liệu ở cùng cấp hoặc trên điểm nạp liệu đối với hỗn hợp phản ứng đã loại bỏ propen.

5. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó axit được cho tiếp xúc với hỗn hợp phản ứng đã loại bỏ propen trước khi nạp nó vào cột cất.
6. Quy trình theo điểm 5, trong đó axit được mang trên chất mang rắn.
7. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2 trong đó hỗn hợp của ít nhất hai phép đo như được xác định theo điểm 3, 4, 5 hoặc 6 được thực hiện.
8. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, trong đó axit được vào trong bước c) có giá trị pK_a nhỏ hơn 5 trong dung dịch nước.
9. Quy trình theo điểm 8, trong đó axit là axit sulfuric.
10. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 9, trong đó cột cất trong bước c) có ít hơn ba giai đoạn phân tách lý thuyết trong phân đoạn tinh chế.
11. Quy trình theo điểm 10, trong đó cột cất trong bước c) được vận hành mà không có hồi lưu.