



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

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

(11) 
2-0001750

(51)⁷ **C07C 5/02, 37/20, B01J 38/00, 38/52**

(13) **Y**

(21) 2-2010-00045

(22) 08.03.2010

(45) 25.07.2018 364

(43) 25.09.2011 282

(73) 1. VIỆN HOÁ HỌC CÔNG NGHIỆP VIỆT NAM (VN)

Số 2, Phạm Ngũ Lão, thành phố Hà Nội

2. VIỆN NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH XÚC TÁC VÀ MÔI TRƯỜNG (FR)

2 avenue Albert Einstein, 69626, Villeurbanne, France

(72) Mai Ngọc Chúc (VN), Vũ Thị Thu Hà (VN), ALAIN PERRARD (FR), Trần Văn Nam (VN), Nguyễn Thị Hà (VN)

(54) **PHƯƠNG PHÁP HOÀN NGUYÊN CHẤT XÚC TÁC TRONG QUÁ TRÌNH
HYDRO HÓA LIÊN TỤC GLUCOZA THÀNH SORBITOL VÀ QUY TRÌNH
HYDRO HÓA LIÊN TỤC GLUCOZA THÀNH SORBITOL BẰNG CÁCH HOÀN
NGUYÊN CHẤT XÚC TÁC**

(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến phương pháp hoàn nguyên chất xúc tác trong quá trình hydro hóa liên tục glucoza thành sorbitol trên chất xúc tác chứa ruteni trên chất mang bao gồm bước cho dung dịch nước oxy già tiếp xúc với chất xúc tác chứa ruteni trên chất mang trong môi trường khí trơ hoặc không khí ngay trong thiết bị phản ứng hydro hóa, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ nhiệt độ phòng đến 100°C. Đồng thời, giải pháp hữu ích cũng đề cập đến quy trình hydro hóa liên tục glucoza thành sorbitol bằng cách hoàn nguyên chất xúc tác.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích đề cập đến phương pháp hoàn nguyên chất xúc tác để tái sử dụng cho quy trình hydro hóa glucoza thành sorbitol. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến phương pháp hoàn nguyên chất xúc tác trên cơ sở kim loại quý mang trên than hoạt tính và quy trình hydro hóa liên tục glucoza thành sorbitol bằng cách hoàn nguyên chất xúc tác.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Sorbitol là một loại đường tự nhiên thuộc nhóm polyol, có mặt trong nhiều loại quả và được chuyển hoá thành fructoza trong cơ thể con người. Sorbitol có ứng dụng rộng rãi trong các ngành thực phẩm, mỹ phẩm, y tế và các ứng dụng công nghiệp khác.

Ở Việt Nam, thị trường tiêu thụ sorbitol vào khoảng từ 20.000 đến 30.000 tấn/năm, trong đó, nhu cầu sử dụng sorbitol làm nguyên liệu sản xuất kem đánh răng là khoảng 14.000 tấn/năm. Toàn bộ lượng sorbitol này hiện đang phải nhập ngoại hoàn toàn. Ngoài ra, trong chiến lược phát triển ngành công nghiệp Hoá dược, Chính phủ đã đề cập đến việc xây dựng nhà máy sản xuất vitamin C sử dụng nguyên liệu sorbitol. Việc tận dụng nguồn nguyên liệu sẵn có trong nước là tinh bột sắn để sản xuất sorbitol phục vụ nhu cầu trong nước, đồng thời làm nguyên liệu cho nhà máy sản xuất vitamin C không những thay thế được nguyên liệu nhập ngoại mà còn có thể có sản phẩm để xuất khẩu.

Sorbitol thường được sản xuất bằng quá trình hydro hoá đường glucoza, sản phẩm của quá trình lên men tinh bột. Sản lượng sorbitol hiện nay trên thế giới vào khoảng 2 triệu tấn/năm.

Quy trình hydro hóa glucoza thành sorbitol thường sử dụng các chất xúc tác như niken hoặc ruteni trên chất mang. Các chất xúc tác này thường bị giảm dần hoạt tính theo thời gian làm việc. Vì vậy, việc duy trì hoạt tính chất xúc tác trong thời gian dài có một tầm quan trọng đặc biệt về lợi ích kinh tế. Sự giảm dần hoạt tính chất xúc tác thường do các tạp chất có mặt trong nguyên liệu hoặc các sản phẩm trung gian

sinh ra trong quá trình phản ứng hấp phụ trên bề mặt chất xúc tác, che phủ các tâm hoạt tính hoặc làm thay đổi trạng thái hoạt động của các tâm hoạt tính, dẫn đến làm giảm hoạt tính của chất xúc tác, kéo theo việc giảm hiệu suất của quá trình. Đến một thời điểm nhất định, khi hiệu suất của quá trình giảm đến mức giới hạn, cần tiến hành xả chất xúc tác cũ để thay chất xúc tác mới. Quá trình thay chất xúc tác rất phức tạp, ngoài ra chi phí còn rất tốn kém do phải xử lý chất xúc tác cũ để tránh gây ô nhiễm môi trường, phải mua chất xúc tác mới, đặc biệt đối với quá trình sử dụng chất xúc tác trên cơ sở kim loại quý.

Vì vậy, việc tìm ra phương pháp hoàn nguyên chất xúc tác, đặc biệt là chất xúc tác trên cơ sở kim loại quý phù hợp cho quy trình chuyển hóa glucoza thành sorbitol theo cách đơn giản và hiệu quả hiện đang trở thành một vấn đề đang rất được quan tâm.

Cho đến nay đã có rất nhiều tài liệu đề cập đến quy trình hydro hóa glucoza thành sorbitol có sử dụng chất xúc tác, chẳng hạn, patent Mỹ số US 3,055,840, US 3,538,019 và US 3,670,035. Nhược điểm của các quy trình này là chất xúc tác không thể hoàn nguyên được. Nếu muốn hoàn nguyên chất xúc tác thì cần phải tách kim loại có hoạt tính xúc tác ra khỏi chất mang bằng quá trình hóa học và sau đó tái kết lắng kim loại đó lên chất mang.

Wald, Maurice Henri, "Catalytic hydrothermal gasification of biomass for the production of synthetic natural gas", Doctoral Thesis, ETH Zurich Research Collection, 2007, nghiên cứu sử dụng xúc tác chứa 2% ruteni mang trên cacbon để khí hóa sinh khối và phương pháp hoàn nguyên xúc tác bằng cách sử dụng dung dịch nước oxy già. Quá trình hoàn nguyên được thực hiện bằng cách cho dung dịch nước oxy già 1% vào bình phản ứng chứa xúc tác đã hoàn toàn mất hoạt tính ở 30 Mpa, giữ nhiệt độ ở 50°C trong 3 giờ và 90°C trong 3,3 giờ.

Patent Mỹ số US 7,022,824 B2 mô tả phương pháp sản xuất sorbitol bao gồm bước hydro hóa monosacarit trong dung dịch nước với sự có mặt của xúc tác ruteni mang trên chất mang, trong đó, hàm lượng ruteni nằm trong khoảng từ 0,1% đến 10%. Quá trình hydro hóa diễn ra trong môi trường khí hydro với áp suất hydro nằm trong khoảng từ 40 bar đến 200 bar, nhiệt độ nằm trong khoảng 80°C đến 150°C. Sau khi xúc tác bị giảm hoạt tính, có thể tiến hành hoàn nguyên xúc tác bằng dung dịch nước oxy già có hàm lượng nằm trong khoảng từ 0,1% đến 35% khối lượng.

Patent Mỹ số US 3,963,788 và US 3,963,789 đề cập đến quy trình hydro hóa glucoza thành sorbitol sử dụng chất xúc tác Ru. Theo các quy trình này, chất xúc tác được hoàn nguyên bằng dung dịch axit vô cơ loãng như axit sulfuric, axit clohydric và axit phosphoric.

Công bố đơn châu Âu số EP 0913194 A1 đề cập đến quy trình hoàn nguyên xúc tác chứa ruteni đã bị mất hoạt tính trong phản ứng hydro hóa hợp chất hữu cơ không no bằng cách cho tiếp xúc với dung dịch nước oxy già và duy trì xúc tác ở áp suất riêng phần của hydro nhỏ hơn áp suất riêng phần trong quá trình hydro hóa và nhiệt độ không nhỏ hơn 50°C so với nhiệt độ quá trình hydro hóa và không lớn hơn 250°C.

Nhược điểm của các quy trình này là phải tiến hành phản ứng trong thiết bị phản ứng gián đoạn ở nhiệt độ cao (tốt hơn là ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 120 °C đến 180°C). Chất xúc tác sau khi được hoàn nguyên, được lấy ra khỏi thiết bị phản ứng, lọc sấy khô và bổ sung thêm chất xúc tác mới để tái sử dụng. Quá trình này rất phức tạp và thường chỉ phù hợp với quá trình hydro hóa theo mẻ.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Mục đích của giải pháp hữu ích là đề xuất phương pháp hoàn nguyên để tái sử dụng chất xúc tác một cách rất đơn giản, không đòi hỏi phải trang bị các thiết bị hiện đại, đắt tiền, không đòi hỏi các hóa chất đặc biệt, tốn ít năng lượng mà vẫn tạo ra chất xúc tác có hoạt tính tương đương chất xúc tác mới, nâng cao đáng kể thời gian làm việc của chất xúc tác.

Mục đích khác của giải pháp hữu ích là đề xuất quy trình hydro hóa glucoza thành sorbitol theo công nghệ liên tục, sử dụng chất xúc tác chứa ruteni trên chất mang, trong đó chất xúc tác được hoàn nguyên và tái sử dụng.

Để đạt được các mục đích nêu trên, theo một phương án, giải pháp hữu ích đề xuất phương pháp hoàn nguyên chất xúc tác chứa ruteni trên chất mang đã được sử dụng để hydro hóa glucoza thành sorbitol bao gồm các bước cho nước oxy già tiếp xúc với lớp xúc tác trong môi trường khí trơ hoặc không khí ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ nhiệt độ trong phòng đến 100°C.

Theo một phương án khác, giải pháp hữu ích đề xuất quy trình hydro hóa liên tục glucoza thành sorbitol bao gồm các bước sau:

i) cho nguyên liệu chứa glucoza tiếp xúc với hydro với sự có mặt của chất xúc tác chứa ruteni trên chất mang cho đến khi chất xúc tác có hoạt tính hydro hóa giảm;

ii) hoàn nguyên chất xúc tác bằng cách cho chất xúc tác tiếp xúc với nước oxy già trong môi trường khí trơ hoặc không khí ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ nhiệt độ trong phòng đến 100°C cho đến khi đạt đến hoạt tính ban đầu của chất xúc tác và

iii) tiếp tục hydro hóa trên chất xúc tác đã được hoàn nguyên này.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Thuật ngữ “hoàn nguyên” như được sử dụng ở đây được dùng để chỉ quá trình xử lý chất xúc tác đã bị giảm hoạt tính nhằm thu được chất xúc tác có hoạt tính cao hơn, gần bằng hoạt tính của chất xúc tác mới.

Khái niệm “chất xúc tác chứa ruteni trên chất mang” như được sử dụng ở đây được dùng để chỉ các chất xúc tác Ru/C hoặc Ru-Pt/C hoặc Ru-Pd/C có hàm lượng Ru nằm trong khoảng từ 1 – 2% và hàm lượng Pt hoặc Pd nằm trong khoảng 0,2 đến 0,3%.

Thuật ngữ “glucoza” như được sử dụng ở đây dùng để chỉ dung dịch glucoza tinh khiết (độ tinh khiết trên 98%, có bán trên thị trường) hoặc nguyên liệu glucoza thô. Cả hai loại nguyên liệu này đều có thể được sử dụng trực tiếp cho quy trình hydro hóa dưới dạng dung dịch 40-50% trong nước mà không cần qua quá trình xử lý nào.

Thuật ngữ “glucoza thô” như được dùng ở đây dùng để chỉ glucoza ẩm, được sản xuất từ quá trình lên men tinh bột (đặc biệt là tinh bột sắn), được kết tinh rồi ép thành bánh có trọng lượng khoảng 1 kg.

Chất xúc tác chứa ruteni trên chất mang theo giải pháp hữu ích này có thành phần như được nêu trong Bảng 1.

Bảng 1: Thành phần của các loại chất xúc tác chứa ruteni trên chất mang

Chất xúc tác	Hàm lượng Ru (%)	Hàm lượng Pt (%)	Hàm lượng Pd (%)
1% Ru/C	1,0	-	-
1,2% Ru/C	1,2	-	-
1,3% Ru/C	1,3	-	-
1,6% Ru/C	1,6	-	-
1,85% Ru/C	1,85	-	-
2% Ru/C	2,0	-	-

(1,6% Ru – 0,2%Pt)/C	1,6	0,2	-
(1,6% Ru – 0,3%Pt)/C	1,6	0,3	-
(1,2% Ru – 0,2%Pd)/C	1,2	-	0,2

Các chất xúc tác này được điều chế theo phương pháp tẩm trong pha lỏng Bằng cách sử dụng chất mang là than hoạt tính có tên thương mại Norit Rox 0,8 (sản xuất bằng phương pháp ép đùn) vì có độ sạch cao, độ bền cơ cao đồng thời có kích thước nhỏ (dạng viên hình trụ đường kính 0,8 mm) nên giảm thiểu được hiện tượng bị giới hạn bởi khuếch tán nội. Các đặc tính chất mang được trình bày trong bảng 2 dưới đây.

Bảng 2: Đặc tính của chất mang

Nguồn gốc	Sản phẩm thương mại (Norit)
Hình dạng	Viên hình trụ 2-5 x 0,8 mm
Diện tích bề mặt riêng BET (m ² /g)	900
Thể tích lỗ xốp (cm ³ /g)	1
Đường kính lỗ xốp (nm)	< 2 (vi xốp)
Tỷ trọng đồng (g/cm ³)	0,4

Có thể sử dụng chất mang là than hoạt tính khác có diện tích bề mặt riêng và kích thước hạt tương đương.

Quy trình hydro hóa được thực hiện theo cách liên tục. Hydro có thể đi qua chất xúc tác theo cách cùng chiều hoặc ngược chiều với dòng chảy của nguyên liệu ban đầu cần được hydro hóa.

Quy trình hydro hóa có thể được thực hiện trong các điều kiện được nêu ở bảng 3 dưới đây.

Bảng 3: Các điều kiện của phản ứng hydro hóa

Xúc tác	: Ru/C hoặc Ru-Pt/C hoặc Ru-Pd/C có hàm lượng Ru thay đổi từ 1% - 2%, Pt hoặc Pd thay đổi từ 0,2 – 0,3%
Khối lượng xúc tác	: 14g
Dung dịch glucoza	: 40 % - 50% khối lượng
Nhiệt độ	: T = 80-110°C

Áp suất hydro	: $P_{H_2} = 80-100 \text{ bar}$ (1bar = 100 kPa)
Tốc độ dòng lỏng	: 40 ml/h
Tốc độ dòng khí hydro	: 20 NL/h
Thời gian lưu ($\delta = m_{Ru}/F$) $g_{Ru} \cdot h \cdot ml^{-1}$	: $75 \cdot 10^{-4}$ (trường hợp nguyên liệu là glucoza tinh khiết) và $65 \cdot 10^{-4}$ (trường hợp nguyên liệu là glucoza thô)

Hiển nhiên là đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này, các điều kiện của phản ứng hydro hóa có thể sẽ thay đổi phụ thuộc vào nhiều yếu tố, chẳng hạn, khi nhiệt độ phản ứng, nồng độ và độ tinh khiết của nguyên liệu đầu vào thay đổi thì sẽ kéo theo các thông số còn lại cũng sẽ thay đổi cho phù hợp.

Quy trình hydro hóa glucoza tinh khiết thành sorbitol ở điều kiện nêu trên có độ chuyển hóa và chọn lọc rất cao và xúc tác bền hoạt tính. Thời gian làm việc của chất xúc tác có thể kéo dài đến 3 tháng.

Trong trường hợp sử dụng glucoza thô, hoạt tính của chất xúc tác giảm nhanh hơn theo thời gian (trong khoảng 336 giờ đầu tiên, độ chuyển hóa của glucoza giảm từ 96,3% đến 75%) và vì vậy nghiên cứu phương pháp hoàn nguyên chất xúc tác trong trường hợp sử dụng nguyên liệu glucoza thô là thích hợp hơn trong trường hợp sử dụng nguyên liệu glucoza tinh khiết vì nó giúp làm giảm bớt thời gian làm mất hoạt tính chất xúc tác.

Khi chất xúc tác đã bị mất hoạt tính, tiến hành hoàn nguyên chất xúc tác ngay trong thiết bị phản ứng với sự có mặt của nước oxy già và không khí hoặc khí trơ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ nhiệt độ trong phòng đến 100°C , tốt hơn là từ nhiệt độ 60°C đến 100°C . Nước oxy già có nồng độ nằm trong khoảng từ 1 đến 20 % khối lượng trong nước, tốt hơn là từ 1 đến 14% khối lượng trong nước. Tỷ lệ nước oxy già/chất xúc tác được chọn nằm trong khoảng từ 1 đến 5, tốt nhất là từ 2 đến 3.

Giải pháp hữu ích sẽ được minh họa chi tiết hơn dưới đây thông qua các ví dụ minh họa. Tuy nhiên cần phải hiểu rằng các ví dụ này không làm giới hạn phạm vi của giải pháp hữu ích theo bất kỳ cách nào.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Ví dụ về điều chế chất xúc tác

Điều chế chất xúc tác Ru/C: than hoạt tính (29,4 g) được cho vào 300 ml nước cất đã được sục bằng khí nitơ. Sau đó, dung dịch chứa muối $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ trong dung dịch 1N HCl được thêm vào. Hỗn hợp được đặt trong môi trường khí nitơ, khuấy nhẹ và làm lạnh xuống 0°C . Quá trình tắm được tiến hành trong 5 h. Sau đó tiến hành khử bằng cách bổ sung thêm lượng dư dung dịch formaldehyt, rồi sau đó bổ sung dung dịch natri hydroxit vào hỗn hợp, có khuấy. Sau 15 h, lọc và rửa chất rắn thu được bằng nước cất cho đến khi thu được nước rửa trung tính. Sấy khô chất rắn thu được bằng dòng khí nitơ ở 100°C , thu được chất xúc tác. Chất xúc tác thu được được sử dụng trực tiếp cho quy trình hydro hóa.

Các chất xúc tác Ru-Pt/C và Ru-Pd/C được điều chế tương tự như phương pháp trên nhưng thay dung dịch muối $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ trong dung dịch 1N HCl lần lượt bằng hỗn hợp của muối $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ và H_2PtCl_6 hoặc Na_2PdCl_2 trong dung dịch 1N HCl.

Ví dụ về quy trình hydro hóa và hoàn nguyên chất xúc tác

Ví dụ 1

Trong ví dụ này, nguyên liệu glucoza là dung dịch glucoza thô được sản xuất bằng quá trình lên men tinh bột sắn có nồng độ 40% khối lượng trong nước, chất xúc tác là 1,85% Ru/C được điều chế theo phương pháp như được nêu ở ví dụ điều chế chất xúc tác nêu trên. Khí hydro cung cấp cho hệ thống có thể lấy từ bình khí hydro hoặc máy sinh khí hydro.

Chất xúc tác 35 ml tương ứng 14 g được nạp vào ống phản ứng bằng thép không gỉ, chịu được nhiệt độ và áp suất cao. Ống phản ứng được coi là trái tim của hệ thống thiết bị phản ứng. Hệ thống thiết bị phản ứng được thiết kế cho phép hoạt động liên tục 24h/ngày và được trang bị bộ điều khiển tự động và máy tính giám sát để kiểm soát sự hoạt động của quá trình. Tiến hành phản ứng hydro hóa dưới điều kiện sau:

Xúc tác	: 1,85 % Ru/C
Khối lượng xúc tác	: 14g
Dung dịch glucoza	: 40 % khối lượng trong nước
Nhiệt độ	: $T = 100^\circ\text{C}$
Áp suất hydro	: $P_{\text{H}_2} = 80 \text{ bar}$
Tốc độ dòng lỏng	: 40 ml/h

Tốc độ dòng khí hydro : 20 NL/h

Thời gian lưu ($\delta = m_{Ru}/F$) : 65.10^{-4}

$g_{Ru} \cdot h \cdot ml^{-1}$

Với điều kiện này, chất xúc tác mới có độ chuyển hóa ổn định trong khoảng 88%. Độ chuyển hóa này sẽ giảm dần theo thời gian phản ứng. Tiến hành hydro hóa liên tục cho tới khi chất xúc tác bị giảm hoạt tính đến độ chuyển hóa glucoza chỉ còn 77%. Dừng quá trình hydro hóa để tiến hành hoàn nguyên chất xúc tác ngay trong thiết bị phản ứng.

246 ml nước oxy già 14% khối lượng trong nước được bơm trong thời gian 4 giờ qua ống phản ứng chứa chất xúc tác bằng bơm nhu động trong dòng khí Ar. Dòng khí Ar được nạp vào ống phản ứng bằng cách ngắt dòng khí hydro và thay bằng dòng khí Ar. Nhiệt độ hoàn nguyên là 100°C. Tỷ lệ về khối lượng của nước oxy già/chất xúc tác là 3.

Sau khi hoàn nguyên, tiếp tục tiến hành phản ứng hydro hóa như trước khi hoàn nguyên. Sau khi vận hành lại, độ chuyển hóa glucoza đạt giá trị 85%, đạt gần bằng giá trị độ chuyển hóa ổn định của chất xúc tác mới (88%).

Ví dụ 2

Tiến hành phản ứng hydro hóa như trong ví dụ 1, nhưng sử dụng chất xúc tác (1,2% Ru-0,2%Pd)/C, được điều chế theo phương pháp tẩm dung dịch muối clorua của ruteni và paladin lên than hoạt tính như đã mô tả ở trên, cho đến khi độ chuyển hóa glucoza giảm xuống còn 69%. Dừng phản ứng hydro hóa để tiến hành hoàn nguyên chất xúc tác như được mô tả trong ví dụ 1 nhưng nồng độ nước oxy già trong ví dụ này là 5% và nhiệt độ hoàn nguyên được giữ ổn định ở 60°C và lượng nước oxy già được bơm qua lớp xúc tác là 840 ml trong thời gian 3 giờ. Khí được sử dụng trong ví dụ này là không khí.

Sau khi hoàn nguyên, độ chuyển hóa glucoza đã tăng từ 69% lên đến 81%.

Ví dụ 3

Tiến hành phản ứng hydro hóa như trong ví dụ 1, nhưng sử dụng chất xúc tác (1,6% Ru-0,2%Pt)/C, được điều chế theo phương pháp tẩm dung dịch muối clorua của ruteni và platin lên than hoạt tính như đã mô tả ở trên, cho đến khi độ chuyển hóa glucoza giảm xuống còn 75%. Dừng phản ứng hydro hóa để tiến hành hoàn nguyên

chất xúc tác như được mô tả trong ví dụ 1 nhưng nồng độ nước oxy già trong ví dụ này là 14% và nhiệt độ hoàn nguyên được giữ ổn định ở 50°C và lượng nước oxy già được bơm qua lớp xúc tác là 299 ml trong thời gian 3 giờ. Khí được sử dụng trong ví dụ này là không khí.

Sau khi hoàn nguyên, độ chuyển hóa của glucoza đã tăng từ 75% lên đến 85%.

Ví dụ 4

Tiến hành phản ứng hydro hóa như trong ví dụ 1, nhưng sử dụng chất xúc tác 1,2% Ru/C, được điều chế theo phương pháp tẩm dung dịch muối ruteni clorua lên than hoạt tính như đã mô tả ở trên, cho đến khi độ chuyển hóa glucoza giảm xuống còn 34 %. Dừng phản ứng hydro hóa để tiến hành hoàn nguyên chất xúc tác như được mô tả trong ví dụ 1 nhưng nồng độ nước oxy già trong ví dụ này là nằm trong khoảng từ 1,75 đến 3,5% và nhiệt độ hoàn nguyên nằm trong khoảng từ nhiệt độ phòng đến 40°C. Quá trình bơm nước oxy già qua lớp xúc tác được tiến hành như sau: bơm 1990 ml nước oxy già nồng độ 1,75% trong thời gian 4,25 giờ, sau đó bơm tiếp 960 ml nước oxy già nồng độ 3,5 % trong thời gian 2 giờ. Khí được sử dụng trong ví dụ này là không khí.

Sau khi hoàn nguyên, độ chuyển hóa glucoza đã tăng từ 34% lên đến 58%.

Ví dụ 5

Trong ví dụ này, nguyên liệu sử dụng là dung dịch glucoza tinh khiết, nồng độ 40% khối lượng trong nước, có hàm lượng glucoza trên 98%, chất xúc tác là 1,85% Ru/C, giống như ví dụ 1. Với các điều kiện phản ứng hydro hóa như đã trình bày ở trong ví dụ 1, ngoại trừ thời gian lưu ($\delta = m_{Ru}/F$) $g_{Ru} \cdot h \cdot ml^{-1}$ là $75 \cdot 10^{-4}$. Chất xúc tác mới có độ chuyển hóa ổn định trong khoảng 98,7%. Tiến hành hydro hóa liên tục cho tới khi chất xúc tác bị giảm hoạt tính đến độ chuyển hóa glucoza còn 90%. Dừng quá trình hydro hóa để tiến hành hoàn nguyên chất xúc tác ngay trong thiết bị phản ứng.

Phương pháp hoàn nguyên được tiến hành giống như được mô tả trong ví dụ 2. Sau khi hoàn nguyên, độ chuyển hóa của glucoza đã tăng từ 90% lên đến 98,6%.

Các chỉ tiêu chất lượng sản phẩm sorbitol 70% - tương đương nồng độ sorbitol thương phẩm (nhận được bằng cách cô đặc dung dịch sorbitol 40%) thu được theo các quy trình được trình bày trong từ ví dụ 1 đến ví dụ 5 được thể hiện ở bảng 4 dưới đây.

Bảng 4: Kết quả phân tích dung dịch sorbitol nồng độ 70%

Chỉ tiêu	Kết quả phân tích
Cảm quan	Siro trong suốt, gần như không màu, không mùi
D-Sorbitol (%)	70,1
pH	6,0 (dd 10%)
Tỷ trọng	1,30
Đường tổng (%)	0,09 max
Đường khử (%)	0,10 max
Clo (ppm)	22,35
Sulfat (ppm)	25,20
Pb (ppm)	< 0,5
Asen (ppm)	< 0,5
Hàm lượng nước (%)	29,9
Chỉ số khúc xạ ở 20°C	1,460

Với chất lượng như vậy, sorbitol đạt tiêu chuẩn ứng dụng trong quá trình sản xuất kem đánh răng, hóa mỹ phẩm, thực phẩm và một số quá trình khác.

Những lợi ích có thể đạt được

Vì chất xúc tác được hoàn nguyên và tái sử dụng ngay trong thiết bị phản ứng nên chất xúc tác có thể hoạt động trong nhiều tháng liên tục mà vẫn đảm bảo được hoạt tính và hiệu suất sản phẩm như thiết kế. Trong khi đó, đối với quy trình sản xuất sorbitol thông thường, cần phải bổ sung chất xúc tác mới sau mỗi mẻ phản ứng hoặc phải thay chất xúc tác một cách định kỳ hoặc phải giảm công suất để đảm bảo chất lượng sản phẩm theo yêu cầu.

Phương pháp theo giải pháp hữu ích cho phép sản xuất sorbitol có chất lượng cao từ các nguồn nguyên liệu sẵn có trong nước với giá thành có thể cạnh tranh với sản phẩm nhập ngoại vì có thể tái sử dụng chất xúc tác, giảm chi phí mua chất xúc tác.

Việc sản xuất sorbitol với chất lượng cao sẽ góp phần nâng cao giá trị sử dụng của nguyên nguyên liệu tinh bột sắn trong nước đồng thời giảm mạnh nhập khẩu sorbitol.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp hoàn nguyên chất xúc tác trong quá trình hydro hóa liên tục glucoza thành sorbitol trên chất xúc tác chứa ruteni bao gồm bước cho dung dịch nước oxy già tiếp xúc với chất xúc tác chứa ruteni trên chất mang, trong môi trường khí tro hoặc không khí ngay trong thiết bị phản ứng hydro hóa, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ nhiệt độ trong phòng đến 100 °C, trong đó tỷ lệ khối lượng của nước oxy già/chất xúc tác nằm trong khoảng từ 1 đến 5.
2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó dung dịch nước oxy già có nồng độ nằm trong khoảng từ 1% đến 20% khối lượng trong nước.
3. Phương pháp theo điểm 1 hoặc điểm 2, trong đó dung dịch nước oxy già có nồng độ nằm trong khoảng từ 1% đến 14% khối lượng trong nước.
4. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó dung dịch nước oxy già có nồng độ nằm trong khoảng từ 1% đến 5 % khối lượng trong nước.
5. Phương pháp theo điểm 1, trong đó tỷ lệ khối lượng nước oxy già/chất xúc tác tốt nhất là nằm trong khoảng từ 2 đến 3.
6. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó chất xúc tác chứa ruteni trên chất mang là chất được chọn từ nhóm bao gồm Ru/C hoặc Ru-Pt/C hoặc Ru-Pd/C có hàm lượng Ru thay đổi từ 1% đến 2%, Pt hoặc Pd thay đổi từ 0,2 đến 0,3%.
7. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó thời gian hoàn nguyên chất xúc tác thường kéo dài từ 3 đến 5 giờ.
8. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, trong đó nhiệt độ hoàn nguyên tốt hơn là nằm trong khoảng từ 60 °C đến 100 °C.

9. Quy trình hydro hóa liên tục glucoza thành sorbitol bao gồm các bước:

- i) cho nguyên liệu chứa glucoza tiếp xúc với hydro với sự có mặt của chất xúc tác chứa ruteni trên chất mang cho đến khi chất xúc tác có hoạt tính hydro hóa giảm, trong đó chất xúc tác chứa ruteni trên chất mang là chất được chọn từ nhóm bao gồm Ru/C hoặc Ru-Pt/C hoặc Ru-Pd/C có hàm lượng Ru thay đổi từ 1% đến 2%, Pt hoặc Pd thay đổi từ 0,2 đến 0,3%;
- ii) hoàn nguyên chất xúc tác theo phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8 cho đến khi đạt đến hoạt tính ban đầu của chất xúc tác; và
- iii) tiếp tục hydro hóa trên chất xúc tác đã được hoàn nguyên này.

10. Quy trình theo điểm 9, trong đó quy trình hydro hóa được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 80°C đến 110°C, ở áp suất hydro nằm trong khoảng từ 80 đến 100 bar (8000 đến 10000 kPa) trong thiết bị phản ứng liên tục sử dụng dạng lớp xúc tác cố định.