



(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) 
1-0020622

(51)⁷ **B01J 21/06, C07C 1/20, 11/06, C07B**
61/00

(13) **B**

-
- | | | | | | |
|------|---|------------|------------|---------------|------------|
| (21) | 1-2013-02115 | (22) | 07.12.2011 | | |
| (86) | PCT/JP2011/078341 | 07.12.2011 | (87) | WO2012/077723 | 14.06.2012 |
| (30) | 2010-273663 | 08.12.2010 | JP | | |
| (45) | 25.03.2019 | 372 | (43) | 27.01.2014 | 310 |
| (73) | 1. SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED (JP)
27-1, Shinkawa 2-chome, Chuo-ku, Tokyo 1048260, Japan
2. IDEMITSU KOSAN CO., LTD. (JP)
1-1, Marunouchi 3-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 1008321, Japan
3. Tokyo Institute of Technology (JP)
2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 1528550 Japan | | | | |
| (72) | SUZUKI, Tetsuo (JP), KAKINUMA, Takahiro (JP), OHASHI, Hiroshi (JP), IWAMOTO, Masakazu (JP) | | | | |
| (74) | Công ty TNHH một thành viên Sở hữu trí tuệ VCCI (VCCI-IP CO.,LTD) | | | | |
-

(54) **CHẤT XÚC TÁC ĐỂ SẢN XUẤT OLEFIN TỪ RƯỢU, PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT OLEFIN, PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT POLYOLEFIN VÀ PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT OXIT OLEFIN**

(57) Sáng chế đề cập đến chất xúc tác để sản xuất olefin từ rượu, olefin thu được có số nguyên tử cacbon nhiều hơn ít nhất là một nguyên tử so với số nguyên tử cacbon của rượu này, trong đó ít nhất là bề mặt của chất xúc tác thu được về cơ bản bao gồm ziricon oxit.

Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến phương pháp sản xuất olefin, phương pháp sản xuất polyolefin và phương pháp sản xuất oxit olefin nhờ sử dụng chất xúc tác nêu trên.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chất xúc tác để sản xuất olefin từ rượu và phương pháp sản xuất olefin nhờ sử dụng chất xúc tác này. Sáng chế cũng đề cập đến phương pháp sản xuất polyolefin và oxit olefin bằng cách sử dụng olefin thu được bằng phương pháp nêu trên làm nguyên liệu thô.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong lĩnh vực sản xuất hoá chất thô gần đây, nhằm mục đích ngăn chặn sự phát thải khí cacbon dioxit và sẵn sàng cho việc cạn kiệt hay sự tăng giá của nguồn dầu khí trong tương lai, việc chuyển đổi nguyên liệu hoá chất thô từ nguồn nguyên liệu gốc là dầu mỏ sang sinh khối không làm lạnh là điều mong muốn. Cụ thể là, mong muốn có công nghệ có khả năng sản xuất một cách hiệu quả polypropylen là nhựa đa năng điển hình từ etanol sinh học đóng vai trò là nguồn sinh khối. Ví dụ, về phương pháp sản xuất propylen từ etanol, tài liệu phi sáng chế 1 và tài liệu sáng chế 1 mô tả các phương pháp sử dụng chất xúc tác zeolit chứa ziricon được mang trên nó.

Tài liệu trích dẫn

Tài liệu phi sáng chế

Tài liệu phi sáng chế 1: Catalysis Letters (2009) 131:364-369

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: JP-A-2010-202612

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề được giải quyết bởi sáng chế

Mặc dù, theo các phương pháp được mô tả trong tài liệu phi sáng chế 1 và tài liệu sáng chế 1, vì chất xúc tác chủ yếu bao gồm zeolit được sử dụng, nên lượng lớn alkan và các hợp phần BTX (ví dụ, benzen, toluen và xylen) sẽ được tạo thành dưới dạng các sản phẩm phụ, do đó, độ chọn lọc olefin giảm. Kết quả là, việc phát triển công nghệ có khả năng sản xuất olefin một cách chọn lọc và hiệu quả là điều cần thiết.

Sáng chế được tạo ra để giải quyết vấn đề nêu trên, và mục đích của sáng chế là đề xuất chất xúc tác và phương pháp sản xuất olefin, từ rượu, có số nguyên tử cacbon nhiều hơn số nguyên tử cacbon của rượu này, một cách có chọn lọc và hiệu quả. Ngoài ra, một mục đích khác nữa của sáng chế là đề xuất phương pháp sản xuất polyolefin và oxit olefin bằng cách sử dụng olefin được sản xuất bằng phương pháp nêu trên làm nguyên liệu thô.

Phương án giải quyết vấn đề

Để giải quyết vấn đề nêu trên, các tác giả sáng chế đã tiến hành nghiên cứu kỹ lưỡng. Kết quả là, các tác giả sáng chế đã nhận thấy rằng zircon oxit là rất hữu hiệu để làm hợp phần xúc tác có khả năng sản xuất olefin, từ rượu làm nguyên liệu thô, có số nguyên tử cacbon nhiều hơn ít nhất là một nguyên tử so với số nguyên tử cacbon của rượu này một cách có chọn lọc và hiệu quả, và thấy rằng ít nhất là bề mặt của chất xúc tác rắn về cơ bản bao gồm zircon oxit, từ những phát hiện này có thể hoàn thành được sáng chế. Cụ thể là, sáng chế đề xuất các mục dưới đây.

1. Chất xúc tác rắn để sản xuất olefin từ rượu, olefin thu được có số nguyên tử cacbon nhiều hơn ít nhất là một nguyên tử so với số nguyên tử cacbon của rượu này, trong đó:

ít nhất là bề mặt của chất xúc tác về cơ bản bao gồm zircon oxit.

2. Chất xúc tác được nêu trong mục (1), trong đó chất xúc tác này về cơ bản bao gồm zircon oxit.

3. Chất xúc tác được nêu trong mục (1) hoặc (2), trong đó rượu là etanol, và olefin là propylen.

4. Chất xúc tác được nêu trong mục bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (3), trong đó ziricon oxit có cấu trúc tinh thể tứ diện hoặc tinh thể lập phương.

5. Phương pháp sản xuất olefin bao gồm bước tạo thành olefin bằng cách tạo ra olefin từ rượu, olefin thu được có số nguyên tử cacbon nhiều hơn ít nhất là một nguyên tử so với số nguyên tử cacbon của rượu này, trong đó:

trong bước tạo thành olefin này, rượu được cho tiếp xúc với chất xúc tác theo điểm bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (4) ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 300°C đến 700°C.

6. Phương pháp sản xuất olefin được nêu trong mục (5), trong đó rượu chứa nước với lượng không lớn hơn 7 lần số mol của rượu.

7. Phương pháp sản xuất olefin được nêu trong mục (5) hoặc (6), trong đó rượu được cho tiếp xúc với chất xúc tác ở áp suất dư là 50kPa hoặc lớn hơn.

8. Phương pháp sản xuất olefin được nêu trong mục bất kỳ trong số các mục từ (5) đến (7), trong đó rượu là etanol, và olefin là propylen.

9. Phương pháp sản xuất polyolefin bằng cách sử dụng olefin được sản xuất bằng phương pháp theo mục bất kỳ trong số các mục từ (5) đến (8) làm nguyên liệu thô.

10. Phương pháp sản xuất oxit olefin bằng cách sử dụng olefin được sản xuất bằng phương pháp theo mục bất kỳ trong số các mục từ (5) đến (8) làm nguyên liệu thô.

Hiệu quả của sáng chế

Theo sáng chế, có thể tạo ra chất xúc tác và phương pháp sản xuất olefin, từ rượu, có số nguyên tử cacbon nhiều hơn ít nhất là một nguyên tử so với số nguyên tử cacbon của rượu này một cách có chọn lọc và hiệu quả. Ngoài ra, có

thể tạo ra mỗi sản phẩm polyolefin và oxit olefin bằng cách sử dụng olefin được sản xuất bằng phương pháp nêu trên làm nguyên liệu thô.

Mô tả chi tiết sáng chế

Chất xúc tác rắn để sản xuất olefin theo sáng chế (dưới đây được gọi là “chất xúc tác dùng để sản xuất olefin theo sáng chế” hoặc “chất xúc tác theo sáng chế”) và phương pháp sản xuất olefin, cũng như polyolefin và oxit olefin được mô tả, nhưng sáng chế không bị giới hạn ở các phần mô tả dưới đây.

Ngoài ra, khi khoảng trị số được thể hiện bởi ký hiệu “-” trong bản mô tả sáng chế này, khoảng này sẽ bao gồm trị số giới hạn dưới và giá trị giới hạn trên.

1. Chất xúc tác dùng để sản xuất olefin

Chất xúc tác dùng để sản xuất olefin theo sáng chế là chất xúc tác rắn để sản xuất, từ rượu, olefin có số nguyên tử cacbon nhiều hơn ít nhất là một nguyên tử so với số nguyên tử cacbon của rượu, trong đó ít nhất bề mặt của chất xúc tác về cơ bản bao gồm zircon oxit.

Thuật ngữ “ít nhất bề mặt về cơ bản bao gồm zircon oxit” như được đề cập ở đây có nghĩa là tỷ lệ (tỷ lệ diện tích) của zircon oxit trên bề mặt là 50% diện tích hoặc lớn hơn. Tỷ lệ diện tích của zircon oxit tốt hơn là 70% diện tích hoặc lớn hơn, và tốt nhất là 100% diện tích (trường hợp toàn bộ là zircon oxit). Thuật ngữ “tỷ lệ diện tích zircon oxit là 100% diện tích” như được đề cập ở đây có nghĩa là toàn bộ bề mặt của chất xúc tác bao gồm zircon oxit.

Chẳng hạn, trong trường hợp nguyên liệu thô là etanol, và sản phẩm mong đợi là propylen, chỉ cần zircon oxit tồn tại dưới dạng loại xúc tác hoạt hoá phản ứng, propylene sẽ được tạo thành một cách có chọn lọc trên zircon oxit từ etanol thông qua acetone. Mặt khác, trong trường hợp có hợp phần khác đồng tồn tại, chẳng hạn, hợp phần chất xúc tác có tính axit mạnh như sulfat, etylen được tạo thành bởi phản ứng dehydrat hoá etanol được polyme hoá để

tạo ra oligome, và phản ứng phân huỷ trong đó oligome đã được proton hóa được phân huỷ theo nhiều cách thông qua quá trình đồng phân hoá cấu trúc và quá trình tách β . Vì vậy, phản ứng theo sáng chế bị cản trở, và các sản phẩm được tạo ra mà không hình thành phần lớn propylen như được mô tả trên đây.

Kết quả là, tốt hơn là bề mặt chất xúc tác về cơ bản chỉ bao gồm zircon oxit.

Các ví dụ về dạng của chất xúc tác theo sáng chế bao gồm các chất xúc tác được mang và các chất xúc tác oxit. Chất mang trong trường hợp chất xúc tác được mang là không bị giới hạn đặc biệt, và các ví dụ của nó bao gồm silic, nhôm, titan, magie, canxi, than chì, và các chất tương tự. Trong trường hợp chất mang được để lộ trên bề mặt, các ví dụ thích hợp của nó bao gồm những chất có khả năng dehydrat thấp đối với rượu mà được sử dụng làm nguyên liệu thô, như silic, α -nhôm, và than chì. Tải trọng zircon oxit tốt hơn là 51% khối lượng hoặc lớn hơn, và tốt hơn là 70% khối lượng hoặc lớn hơn. Ngoài ra, các ví dụ về chất xúc tác oxit bao gồm các dạng như bột zircon oxit và sản phẩm đúc zircon oxit. Trong trường hợp bột zircon oxit, đường kính hạt của nó sau khi sàng tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,01 đến 2mm, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 1mm. Trong trường hợp sản phẩm đúc, nếu hình hộp chữ nhật cần phải ngoại tiếp với sản phẩm đúc, thì độ dài cực đại của các cạnh của hình hộp chữ nhật tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 20mm, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 10mm.

Các ví dụ về kiểu cấu trúc tinh thể của zircon oxit bao gồm tinh thể tứ diện, tinh thể lập phương, tinh thể đơn nguyên, hoặc cấu trúc vô định hình. Trong số này, zircon oxit được sử dụng theo sáng chế tốt hơn là tinh thể tứ diện hoặc tinh thể lập phương. Khi zircon oxit là tinh thể tứ giác hoặc tinh thể khối, độ chọn lọc đối với olefin mong muốn tăng, do đó, hiệu suất có thể được tăng lên.

Mặc dù rượu được phản ứng với chất xúc tác theo sáng chế là không bị giới hạn đặc biệt, rượu bậc nhất có số nguyên tử cacbon tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2 đến 12. Các ví dụ về rượu bậc nhất chứa số nguyên tử cacbon nằm trong khoảng từ 2 đến 12 bao gồm etanol, 1-propanol, 1-butanol, isobutanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 1-heptanol, 1-octanol, 1-nonanol, 1-decanol, 1-undecanol, và 1-dodecanol. Đặc biệt, rượu bậc nhất có số nguyên tử cacbon nằm trong khoảng từ 2 đến 8 là được ưu tiên, và rượu bậc nhất có số nguyên tử cacbon nằm trong khoảng từ 2 đến 4 là được ưu tiên hơn. Chỉ cần liên quan đến rượu bậc nhất có số nguyên tử cacbon nằm trong khoảng từ 2 đến 12, độ chọn lọc đối với olefin có thể được tăng cường.

Ngoài ra, được ưu tiên hơn nữa là sử dụng etanol có nguồn gốc từ nguồn sinh học (sinh khối) làm rượu được sử dụng cho sáng chế. Không giống như trường hợp sử dụng etanol thu được từ nhiên liệu hoá thạch, olefin có thể được sản xuất mà không làm tăng lượng khí cacbon dioxit trong môi trường bằng cách sử dụng etanol sinh học cho phản ứng theo sáng chế.

Ngoài ra, mặc dù olefin được sản xuất thay đổi phụ thuộc vào rượu được cho phản ứng, nhưng tốt hơn nếu nó là propylen. Kết quả là, tốt hơn là sử dụng chất xúc tác theo sáng chế tại thời điểm sản xuất propylen sử dụng etanol làm nguyên liệu thô.

Phương pháp sản xuất chất xúc tác theo sáng chế không bị giới hạn đặc biệt, và có thể ứng dụng các phương pháp sản xuất đã biết khác nhau. Các sản phẩm có bán trên thị trường cũng có thể được sử dụng miễn là chúng là nguyên liệu trong đó ít nhất bề mặt của nó về cơ bản bao gồm ziricon oxit.

Trong trường hợp chất xúc tác theo sáng chế là chất xúc tác được mang, nó có thể được tạo ra bằng cách mang tiền chất ziricon oxit trên chất mang như được mô tả trên đây theo phương pháp ngâm tẩm hoặc phương pháp tương tự

và sau đó tiến hành nung một cách hợp lý (ví dụ, nhiệt độ nằm trong khoảng từ 300 đến 900°C).

Trong trường hợp chất xúc tác theo sáng chế là chất xúc tác oxit, ví dụ, nó có thể được sản xuất bằng cách tạo ra chất kết tủa chứa chất tiền ziricon oxit, tiến hành lọc và nung (ví dụ, nhiệt độ nằm trong khoảng từ 300 đến 900°C), và sau đó tiến hành sàng, xử lý tạo khuôn một cách hợp lý, hoặc theo phương pháp tương tự.

Ở đây, các ví dụ về nguyên liệu thô của tiền chất ziricon oxit bao gồm ziriconi(IV) axetylaxetonat ($((\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_4\text{Zr})$), ziriconi(IV) n-butoxit ($\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$), ziriconi(IV) tert-butoxit ($\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$), ziriconi(IV) n-propoxit ($\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$), ziriconi(IV) iso-propoxit ($\text{Zr}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$), ziriconi(IV) etoxit ($\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), ziriconi(IV) carbonat n-hydrat ($\text{Zr}(\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), ziriconi(IV) oxit dichlorua n-hydrat ($\text{ZrCl}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$), ziriconi(IV) chlorua (ZrCl_4), ziriconi(IV) bromua (ZrBr_4), và ziriconi(IV) dinitrat oxit n-hydrat ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

2. Phương pháp sản xuất olefin

Phương pháp sản xuất olefin theo sáng chế là phương pháp bao gồm bước hình thành olefin để tạo ra, từ rượu, olefin có số nguyên tử cacbon nhiều hơn ít nhất là một nguyên tử so với số nguyên tử cacbon của rượu, trong đó trong bước hình thành olefin, rượu được cho tiếp xúc với chất xúc tác để sản xuất olefin theo sáng chế ở nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 300°C đến 700°C.

Hiển nhiên, các chi tiết về rượu và olefin là các chi tiết đã được mô tả trên đây.

Tốt hơn là, rượu mà được sử dụng trong sáng chế chứa nước với lượng không nhiều hơn 7 lần số mol của rượu, tốt hơn nữa là chứa nước với lượng từ 0,5 đến 7 lần số mol của rượu, vẫn tốt hơn nữa là chứa nước với lượng từ 0,5

đến 6 lần số mol của rượu, và tốt nhất là chứa nước với lượng từ 1 đến 5 lần số mol của rượu.

Trong trường hợp rượu dùng làm nguyên liệu thô là etanol, các ví dụ về olefin được tạo thành bao gồm propylen, 1-buten, cis-2-buten, trans-2-buten, isobuten, và penten bổ sung vào etylen; và trong trường hợp rượu dùng làm nguyên liệu thô là 1-propanol, các ví dụ về olefin được tạo thành bao gồm các penten, hexen, và octen bổ sung vào propylen.

Đặc biệt, olefin được tạo thành tốt hơn là propylen. Trong trường hợp này, trong phương pháp sản xuất olefin theo sáng chế, tốt nhất là propylen được sản xuất một cách có chọn lọc sử dụng etanol làm nguyên liệu thô.

Trong bước hình thành olefin, phương pháp cho rượu tiếp xúc với chất xúc tác theo sáng chế là không bị giới hạn đặc biệt, và có thể cho phép chỉ đưa rượu vào thùng chứa đầy chất xúc tác.

Các ví dụ về lò phản ứng thực hiện bước hình thành olefin bao gồm lò phản ứng lớp xúc tác cố định, lò phản ứng tầng sôi, lò phản ứng theo mẻ, và lò phản ứng bán liên tục. Xét theo khía cạnh hiệu suất olefin, lò phản ứng lớp xúc tác cố định hoặc lò phản ứng tầng sôi là được ưu tiên, và tốt nhất là lò phản ứng lớp xúc tác cố định.

Mặc dù dạng của rượu dùng làm nguyên liệu thô là không bị giới hạn đặc biệt, xét theo khía cạnh nâng cao hiệu suất tạo thành olefin và làm cho dễ dàng thực hiện phản ứng, tốt hơn nếu rượu là ở dạng khí tại thời điểm tiếp xúc với chất xúc tác.

Ngoài ra, tại thời điểm cho rượu ở trạng thái khí tiếp xúc với chất xúc tác trong thùng chứa, rượu cũng có thể được nạp kết hợp với các hợp phần khác vào thùng chứa.

Các ví dụ về các hợp phần khác như vậy bao gồm khí nitơ, hơi nước, khí hydro, cacbon monoxit, cacbon dioxit, toàn bộ hoặc một phần của sản phẩm

được thu hồi từ cửa xả của lò phản ứng, và khí mang khác với các khí được mô tả trên đây mà hầu như không phản ứng với rượu mà dùng làm nguyên liệu thô và olefin được tạo thành.

Mặc dù lượng chất xúc tác được sử dụng là không bị giới hạn đặc biệt, tốt hơn là lượng này nằm trong khoảng từ 0,000002 tấn đến 0,02 tấn trên một tấn rượu. Ngoài ra, tốc độ cấp rượu có thể là, ví dụ, nằm trong khoảng từ 0,002 tấn/giờ đến 200 tấn/giờ, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,02 tấn/giờ đến 20 tấn/giờ trên một tấn chất xúc tác.

Ngoài ra, mặc dù nhiệt độ mà tại đó rượu dùng làm nguyên liệu thô được cho tiếp xúc với chất xúc tác ở bước hình thành olefin là không bị giới hạn đặc biệt miễn là nhiệt độ này nằm trong khoảng từ 300 đến 700°C, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 350 đến 600°C. Bằng cách tiến hành phản ứng ở nhiệt độ nằm trong khoảng nhiệt độ này, có thể ngăn chặn sự giảm độ chọn lọc olefin.

Ngoài ra, áp suất phản ứng ở bước hình thành olefin tốt hơn là áp suất dư 50 kPa hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là áp suất dư 150 kPa hoặc lớn hơn, vẫn tốt hơn nữa là áp suất dư nằm trong khoảng từ 150 đến 20,000 kPa, và tốt nhất là áp suất dư nằm trong khoảng từ 450 đến 1,000 kPa. Ở đây, áp suất dư chỉ áp suất được biểu thị trên cơ sở áp suất khí quyển, và giá trị thu được bằng cách cộng áp suất khí quyển với áp suất dư là áp suất tuyệt đối.

Thời gian tiếp xúc giữa rượu và chất xúc tác là không bị giới hạn đặc biệt, và ví dụ, trong trường hợp thực hiện tính toán trong khi giảm lượng nguyên liệu thô được sử dụng cho phản ứng thành lượng khí ở 25°C và 1 atm, thời gian tiếp xúc nằm trong khoảng từ 0,001 giây đến một giờ, và tốt hơn là từ 0,1 giây đến một phút.

Ngoài ra, tốt hơn nếu hiệu suất của olefin mà có số nguyên tử cacbon nhiều hơn ít nhất là một nguyên tử so với số nguyên tử cacbon của rượu dùng

làm nguyên liệu thô là cao hơn. Hiệu suất của olefin tốt hơn là 1% hoặc cao hơn, tốt hơn nữa là 5% hoặc cao hơn, và vẫn tốt hơn nữa là 10% hoặc cao hơn.

Ở đây, hiệu suất của olefin có thể được xác định bằng $\{(số\ mol\ cacbon\ của\ olefin\ được\ tạo\ thành, mà\ có\ số\ nguyên\ tử\ cacbon\ nhiều\ hơn\ ít\ nhất\ là\ một\ nguyên\ tử\ so\ với\ số\ nguyên\ tử\ cacbon\ của\ rượu) / (số\ mol\ cacbon\ của\ rượu\ được\ sử\ dụng\ cho\ phản\ ứng) \times 100\ (\%)\}$.

3. Polyolefin và oxit olefin

Polyolefin theo sáng chế được sản xuất bằng cách polyme hoá olefin thu được nhờ phương pháp sản xuất olefin theo sáng chế được mô tả trên đây. Polyolefin được đại diện bởi polypropylen là không đắt và có các tính chất cơ học tuyệt vời, và do đó, nó được sử dụng làm vật liệu kết cấu trong nhiều lĩnh vực.

Các ví dụ về phương pháp sản xuất polyolefin như vậy bao gồm phương pháp trong đó olefin hoặc hỗn hợp olefin được cho phép phản ứng ở thể khí hoặc thể lỏng với sự có mặt của chất xúc tác polyme hoá; và phương pháp trong đó sau khi polyme hoá để tạo thành polyme đơn, olefin khác hoặc hỗn hợp olefin được polyme hoá. Các ví dụ được ưu tiên về polyolefin bao gồm homopolyme của propylen; chất copolyme ngẫu nhiên của propylen và etylen; và chế phẩm trên cơ sở polypropylen thu được bằng cách tạo ra homopolyme của propylen ở bước đầu tiên và tạo ra chất copolyme ngẫu nhiên của propylen và etylen ở bước thứ hai.

Ngoài ra, oxit olefin theo sáng chế được sản xuất bằng cách, ví dụ, oxy hoá olefin thu được bởi phương pháp sản xuất olefin theo sáng chế được mô tả trên đây. Oxit olefin được đại diện bởi oxit propylen là quan trọng trong công nghiệp dưới dạng nguyên liệu thô trung gian đối với hoá chất công nghiệp, nhựa tổng hợp, cao su, và các chất liệu tương tự. Các ví dụ về phương pháp sản xuất oxit olefin bao gồm phương pháp trong đó olefin được cho tiếp

xúc với peroxit với sự có mặt của chất xúc tác để sản xuất oxit olefin; và phương pháp trong đó clohydrin được sản xuất từ olefin và clo, và clohydrin được cho tiếp xúc với bazơ như canxi hydroxit.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các phương án của sáng chế được mô tả cụ thể hơn dưới đây bởi các ví dụ minh họa. Hiển nhiên, sáng chế không bị giới hạn bởi các ví dụ dưới đây, và các hình thức khác nhau về các chi tiết có thể được thực hiện.

Ví dụ 1

(1) Điều chế chất xúc tác A:

Điều chỉnh cỡ hạt của bột ziricon oxit (RSC-HP, được mua từ Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd.) nằm trong khoảng từ 0,3 đến 0,6mm bằng cách sàng, nhờ đó thu được chất xúc tác để sản xuất olefin. Sau đây, chất xúc tác này được gọi là “chất xúc tác A”.

Hiển nhiên, mẫu nhiễu xạ bột tia X của chất xúc tác A đã xác nhận rằng cấu trúc tinh thể của chất xúc này là tinh thể đơn nguyên.

(2) Sản xuất propylen:

Nạp 0,50g chất xúc tác vào ống trong suốt có diện tích thiết diện ngang là $0,85\text{cm}^2$, và nạp khí hỗn hợp etanol/nitơ có nồng độ etanol là 33% theo thể tích với tốc độ 11ml/phút vào ống phản ứng và để cho phản ứng ở áp suất khí quyển và nhiệt độ 400°C (thời gian tiếp xúc: 2,8 giây). Khí thoát ra từ cửa xả khí của ống phản ứng được phân tích bằng phương pháp sắc ký khí để xác định hiệu suất và tốc độ tạo thành propylen. Các quả phân tích thu được được thể hiện trong bảng 1 sau đây.

Ví dụ so sánh 1

(1) Điều chế chất xúc tác B:

Điều chế chất xúc tác trong đó niken được mang trên chất mang làm từ silic theo phương pháp được mô tả trong WO 2007/083684 A. Việc điều chế chất xúc tác được thực hiện theo các quy trình sau.

Pha trộn 306g silic dạng keo (SNOWTEX (nhãn hiệu đã đăng ký) 20, được mua từ Nissan Chemical Industries, Ltd.), 225g dodexyl trimetyl amoni bromua, 71g dung dịch nước natri hydroxit 4N, và 705g nước trao đổi ion, và gia nhiệt hỗn hợp này ở nhiệt độ 140°C trong khoảng thời gian 48 giờ ở trạng thái để yên. Sau đó, lọc hỗn hợp thu được, và làm khô phần cặn lọc, thu được nguyên liệu đã được làm khô.

Bổ sung 8g nguyên liệu đã được làm khô vào 80g nước trao đổi ion, sau đó bổ sung dung dịch chứa 1,1g niken nitrat hexahydrat đã hoà tan trong 81g nước trao đổi ion vào dung dịch thu được nêu trên, và gia nhiệt hỗn hợp này ở nhiệt độ 80°C trong thời gian 20 giờ. Sau đó, lọc hỗn hợp thu được, và làm khô phần cặn lọc và gia nhiệt trong không khí ở nhiệt độ 550°C, nhờ đó thu được Ni-MCM41. Chất xúc tác này sau đây được gọi là “chất xúc tác B”.

Mẫu nhiều xạ bột tia X đã xác nhận chất xúc tác B thu được có cấu trúc lục giác, và chất xúc tác B có diện tích bề mặt BET là 844m²/g và nồng độ niken là 3,6% theo trọng lượng.

(2) Sản xuất propylen:

Propylen được sản xuất theo cách tương tự như trong ví dụ 1, ngoại trừ việc sử dụng chất xúc tác B thay cho chất xúc tác A. Các kết quả được thể hiện trong Bảng 1 dưới đây.

Bảng 1

	Chất xúc tác	Khối lượng chất xúc tác (g)	Thể tích chất xúc tác (mL)	Nhiệt độ phản ứng (°C)	Hiệu suất C3' (%)	Tốc độ tạo thành C3' (g-C3' h ⁻¹ mL-chất xúc tác ⁻¹)
Ví dụ 1	Chất xúc tác A	0,50	0,50	400	13	0,066
Ví dụ so sánh 1	Chất xúc tác B	0,50	2,0	400	10	0,013

Hiển nhiên, trong bảng 1, “C3’” để chỉ propylen (sau đây được áp dụng tương tự); hiệu suất trong “hiệu suất C3” được xác định bằng $\{(số\ mol\ cacbon\ trong\ propylen\ được\ tạo\ thành)/(số\ mol\ cacbon\ trong\ rượu\ được\ sử\ dụng\ cho\ phản\ ứng) \times 100\ (\%) \}$; và “tốc độ tạo thành C3” để chỉ khối lượng propylen được tạo thành trong 1 giờ trên 1 mL chất xúc tác.

Như đã được trình bày trong bảng 1 nêu trên, ở ví dụ 1, khối lượng (hiệu suất) propylen được tạo thành trong 1 giờ trên một mL chất xúc tác là rất lớn, so với ví dụ so sánh 1.

Ví dụ 2

(1) Điều chế chất xúc tác C:

Điều chỉnh cỡ hạt của bột ziricon oxit (RSC-HP, được mua từ Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd.) nằm trong khoảng từ 0,18 đến 0,3mm bằng cách sàng, nhờ đó thu được chất xúc tác để sản xuất olefin. Chất xúc tác này sau đây được gọi là “chất xúc tác C”.

(2) Sản xuất propylen:

Cho 1,00g chất xúc tác C vào ống trong suốt có diện tích mặt cắt ngang là 0,83 cm². Nạp lần lượt khí etanol với tốc độ 3ml/phút, khí nitơ với tốc độ 3ml/phút, và hơi nước với tốc độ 6ml/phút vào ống phản ứng và cho phản ứng dưới áp suất dư 500 kPa ở nhiệt độ 450°C.

Sau khi bắt đầu nạp etanol 180 phút, khí thoát ra từ cửa xả khí của ống phản ứng được phân tích bằng phương pháp sắc ký khí để xác định sự chuyển hóa etanol và hiệu suất của sản phẩm. Các kết quả được thể hiện trong bảng 2.

Trong bảng 2, “EtOH” để chỉ etanol; “H₂O” để chỉ nước; “C3” để chỉ propylen; “C2” để chỉ etylen; “C2” để chỉ etan; “C2s” để chỉ etylen + etan; “C3” để chỉ propan; “C3s” để chỉ propylen + propan; “C4s” để chỉ isobuten + 1-buten + trans-2-buten + cis-2-buten + 1,3-butadien + n-butan + isobutan; và “BTX” để chỉ benzen + toluen + o-xylen + m-xylen + p-xylen (sau đây được áp dụng tương tự).

Nghiêm nhiên, hiệu suất từng sản phẩm được xác định bằng $\{(số\ mol\ cacbon\ mỗi\ sản\ phẩm\ của\ xả\ của\ ống\ phản\ ứng)/(số\ mol\ cacbon\ etanol\ được\ sử\ dụng\ cho\ phản\ ứng) \times 100\ (\%)\}$ (sau đây được xác định tương tự).

Sự chuyển đổi được xác định bằng $\{1 - (số\ mol\ cacbon\ của\ etanol\ sau\ phản\ ứng)/(số\ mol\ cacbon\ của\ etanol\ được\ nạp) \times 100\ (\%)\}$ (sau đây được áp dụng tương tự).

Ví dụ so sánh 2

(1) Điều chế chất xúc tác D:

Zr-modified ZSM-5 (80) đã được sản xuất bằng cách áp dụng phương pháp được mô tả trong *Catalysis Letters* (2009), pp.364-369.

Cụ thể, cho 3g NH₄ loại ZSM-5 (CBV8014, được mua từ Zeolyst International, Inc.) vào dung dịch nước chứa ZrO(NO₃)₂·2H₂O (0,13 g) đã hoà tan trong 40 mL nước tinh khiết (tỷ lệ mol ziriconi/nhôm = 0,4), và làm khô hỗn hợp ở nhiệt độ 50°C nhờ thiết bị bay hơi và sau đó làm khô ở nhiệt độ 100°C trong thời gian khoảng 5 giờ. Sau đó, hợp phẩm được nung trong không khí ở nhiệt độ 540°C trong thời gian khoảng 4 giờ để đủ điều kiện thu được Zr-modified ZSM-5 (80).

Zr-modified ZSM-5 (80) đã được điều chỉnh cỡ hạt nằm trong khoảng từ 0,18 đến 0,3mm bằng cách sàng, nhờ đó thu được chất xúc tác để sản xuất olefin. Chất xúc tác sau đây được gọi là “chất xúc tác D”. Nồng độ ziriconi trong chất xúc tác D là 1,5% theo khối lượng. Nghiễm nhiên, do chất xúc tác D có diện tích bề mặt $431\text{m}^2/\text{g}$ và nồng độ ziriconi 1,5% theo khối lượng, giả định rằng ziricon oxit tạo thành lớp đơn phân tử (trong trường hợp đó, diện tích trở nên cực đại), diện tích bề mặt ziricon oxit chứa trong 1g chất xúc tác D sẽ không nhiều hơn 21m^2 , tương tự diện tích bề mặt ziricon oxit sẽ không nhiều hơn 5% diện tích bề mặt của chất xúc tác D theo tính toán.

(2) Sản xuất propylen:

Các bước tương tự như các bước ở ví dụ 2 được thực hiện, ngoại trừ việc sử dụng 1,00g chất xúc tác D, và sự chuyển hóa etanol và hiệu suất của sản phẩm được xác định. Các kết quả được thể hiện trong bảng 2 dưới đây.

Ví dụ so sánh 3

(1) Điều chế chất xúc tác E:

Nghiền thành bột 0,50g nhôm hình cầu (KHO-12, được mua từ Sumitomo Chemical Co., Ltd.) và phân loại thành cỡ nằm trong khoảng từ 0,3 đến 0,6mm, nhờ đó thu được chất xúc tác để sản xuất olefin. Chất xúc tác sau đây được gọi là “chất xúc tác E”.

(2) Sản xuất propylen:

Cho chất xúc tác E vào ống trong suốt có diện tích mặt cắt ngang là $0,85\text{cm}^2$, và nạp khí hỗn hợp etanol/nitơ có nồng độ etanol là 33% theo thể tích với tốc độ 11ml/phút vào ống phản ứng và cho phản ứng ở điều kiện áp suất khí quyển và 450°C . Khí thoát ra từ cửa xả khí của ống phản ứng được phân tích bằng phương pháp sắc ký khí để xác định sự chuyển hóa etanol và hiệu suất mỗi sản phẩm. Các kết quả được thể hiện trong Bảng 2 dưới đây.

Bảng 2

	Chất xúc tác	Áp suất phản ứng	H ₂ O/EtOH (mol/mol)	Chuyển hóa (%)	C3'/C3s	C2'/C2s	Năng suất/(%) (Căn cứ vào số mol C)						
		(kPaG)			(mol/mol)	C2' + C3'	C3'	C3	C2'	C2	C4s	BTX	
Ví dụ 2	Chất xúc tác C	500	2	100	0,998	0,996	84,6	31,9	0,1	52,7	0,2	0,3	0,03
Ví dụ so sánh 2	Chất xúc tác D	500	2	100	0,036	0,153	2,1	1,2	32,4	0,9	5,0	13,2	27,27
Ví dụ so sánh 3	Chất xúc tác E	0	0	100	0,997	0,998	92,5	1,1	0,004	91,4	0,2	2,8	Không xác định

So với chất xúc tác D mà trong đó bề mặt về cơ bản không bao gồm zircon oxit và chất xúc tác E mà là chất xúc tác axit rắn, chất xúc tác C mà tương ứng với sáng chế có độ chọn lọc cao đối với olefin có số nguyên tử cacbon nhiều hơn ít nhất là một nguyên tử so với số nguyên tử cacbon của etanol.

Ví dụ 3

Cho 1,02g chất xúc tác C vào ống trong suốt có diện tích mặt cắt ngang là $0,071 \text{ cm}^2$. Cho lần lượt khí etanol với tốc độ 2ml/phút, khí nitơ với tốc độ 2ml/phút, và nước ở dạng hơi nước với tốc độ 0ml/phút, 2ml/phút, 10ml/phút, 20ml/phút, hoặc 30ml/phút vào ống phản ứng và cho phản ứng ở điều kiện áp suất khí quyển và nhiệt độ 410°C . Khí thoát ra từ cửa xả khí của ống phản ứng được phân tích bằng phương pháp sắc ký khí để xác định sự chuyển hóa của etanol và hiệu suất propylen. Các kết quả được thể hiện trong Bảng 3 dưới đây.

Bảng 3

Tổng số tốc độ dòng chảy	Tốc độ dòng chảy EtOH	Tốc độ dòng chảy H ₂ O	Tỷ lệ H ₂ O/EtOH	Chuyển hóa	Hiệu suất C3
(ml/phút)	(ml/phút)	(ml/phút)	(mol/mol)	(%)	(%)
6	2	0	0	100	9,6
8	2	2	1	100	19,0
16	2	10	5	100	25,0
26	2	20	10	97,0	21,3
36	2	30	15	83,0	10,8

Từ bảng 3, hiệu suất C3' (propylen) trở nên cao lên cùng với sự gia tăng tốc độ nước. Kết quả là, lấy các kết quả của sự chuyển hóa để xem xét, có thể cho rằng trường hợp trong đó tỷ lệ H₂O/EtOH xấp xỉ 5 là hữu dụng nhất.

Ví dụ 4

Cho 1,02g chất xúc tác C vào ống trong suốt có diện tích mặt cắt ngang là $0,071 \text{ cm}^2$. Nạp lần lượt khí etanol với tốc độ 3ml/phút, khí nitơ với tốc độ 6ml/phút, và nước ở dạng hơi nước với tốc độ 3ml/phút vào ống phản ứng và

cho phản ứng dưới áp suất dư 0 kPa, 100 kPa, 200 kPa hoặc 500 kPa ở nhiệt độ 450°C. Khí thoát ra từ cửa xả khí của ống phản ứng được phân tích bằng phương pháp sắc ký khí để xác định sự chuyển hóa etanol và hiệu suất propylen. Các kết quả được thể hiện trong bảng 4 dưới đây.

Ví dụ 5

Các bước tương tự như các bước ở ví dụ 4 được thực hiện, ngoại trừ khí etanol với tốc độ 3ml/phút, nạp lần lượt khí nitơ với tốc độ 3ml/phút, và hơi nước với tốc độ 6ml/phút vào ống phản ứng và áp suất phản ứng là 500 kPa dưới dạng áp suất dư, và sự chuyển hóa etanol và hiệu suất của propylen được xác định. Các kết quả được thể hiện trong bảng 4 dưới đây.

Bảng 4

	Áp suất phản ứng	Tổng số tốc độ dòng chảy	Tốc độ dòng chảy EtOH	Tốc độ dòng chảy H ₂ O	Tỷ lệ H ₂ O/EtOH	Chuyển hóa	Hiệu suất C ₃
	(kPaG)	(ml/phút)	(ml/phút)	(ml/phút)	(mol/mol)	(%)	(%)
Ví dụ 4	0	12	3	3	1	100	14,2
	100	12	3	3	1	100	17,4
	200	12	3	3	1	100	19,3
	500	12	3	3	1	100	23,6
Ví dụ 5	500	12	3	6	2	100	29,2

Từ bảng 4, áp suất dư càng cao thì hiệu suất C₃' (propylen) càng cao. Như vậy, bằng cách nâng cao tỷ lệ H₂O/EtOH thì hiệu suất C₃' (propylen) cũng trở nên cao hơn (ví dụ 5).

Ví dụ 6

(1) Điều chế chất xúc tác F:

Hoà tan 26,2g ziriconi oxyclořit octahydrat trong 60,1g nước tinh khiết, và cho 30% nước amoniac vào cho đến khi độ pH của dung dịch đạt giá trị 3. Khuấy dung dịch trong thời gian khoảng 1 giờ, thu được chất kết tủa chứa tiền chất ziricon oxit ở dạng gel. Thu hồi chất kết tủa chứa tiền chất ziricon oxit từ

dung dịch bằng cách lọc và rửa sạch bằng 200mL nước tinh khiết. Dem gia nhiệt chất kết tủa chứa tiền chất zircon oxit đã được rửa trong không khí ở nhiệt độ 110°C trong thời gian khoảng 12 giờ và sau đó ở nhiệt độ 450°C trong thời gian khoảng 3 giờ, nhờ đó thu được zircon oxit đã được nung. Zircon oxit đã được nung được nghiền và điều chỉnh cỡ hạt thành cỡ nằm trong khoảng từ 0,3 đến 0,6mm bằng cách sàng. Sau đó, hạt này được rửa bằng nước tinh khiết và làm khô ở nhiệt độ 110°C đến khối lượng không đổi, nhờ đó thu được zircon oxit khô. Zircon oxit khô được nghiền và điều chỉnh cỡ hạt thành cỡ nằm trong khoảng từ 0,18 đến 0,3mm bằng cách sàng, nhờ đó thu được chất xúc tác để sản xuất olefin. Chất xúc tác này sau đây được gọi là “chất xúc tác F”. Đo nhiễu xạ tia X cho thấy chất xúc tác F là zircon oxit tinh thể tứ diện.

(2) Sản xuất propylen:

Cho 0,50g chất xúc tác F vào ống trong suốt có diện tích mặt cắt ngang là 0,071cm². Nạp lần lượt khí etanol với tốc độ 3ml/phút, khí nitơ với tốc độ 6ml/phút, và nước ở dạng hơi nước với tốc độ 3ml/phút vào ống phản ứng và cho phản ứng dưới áp suất dư 200 kPa ở nhiệt độ 450°C. Khí thoát ra từ cửa xả khí của ống phản ứng được phân tích bằng phương pháp sắc ký khí để xác định sự chuyển hóa của etanol và hiệu suất propylen. Các kết quả được thể hiện trong bảng 5 dưới đây. So với ví dụ 4 sử dụng chất xúc tác C là zircon oxit tinh thể đơn nguyên, trong trường hợp sử dụng chất xúc tác F là zircon oxit tinh thể tứ diện, hiệu suất propylen cao trong khi lượng chất xúc tác chỉ bằng một nửa.

Bảng 5

	Áp suất phản ứng	Tổng số tốc độ dòng chảy	Tốc độ dòng chảy EtOH	Tốc độ dòng chảy H ₂ O	Tỷ lệ H ₂ O/EtOH	Chuyển hóa	Hiệu suất C ₃
	(kPaG)	(ml/phút)	(ml/phút)	(ml/phút)	(mol/mol)	(%)	(%)
Ví dụ 6	200	12	3	3	1	100	21,3

Khả năng ứng dụng trong công nghiệp

Sáng chế có thể được sử dụng phù hợp trong lĩnh vực sản xuất nguyên liệu hóa chất thô, đặc biệt là lĩnh vực sản xuất các olefin có khả năng dùng làm nguyên liệu thô cho các polyolefin và các oxit olefin.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chất xúc tác rắn để sản xuất olefin từ rượu, olefin thu được có số nguyên tử cacbon nhiều hơn ít nhất là một nguyên tử so với số nguyên tử cacbon của rượu này, trong đó:

tỷ lệ của zircon oxit trên bề mặt của chất xúc tác là 50% diện tích hoặc lớn hơn.

2. Chất xúc tác theo điểm 1, trong đó chất xúc tác này chỉ bao gồm bột zircon oxit và sản phẩm đúc zircon oxit.

3. Chất xúc tác theo điểm 1 hoặc 2, trong đó rượu là etanol, và olefin là propylen.

4. Chất xúc tác theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó zircon oxit có cấu trúc tinh thể tứ diện hoặc tinh thể lập phương.

5. Phương pháp sản xuất olefin bao gồm bước tạo thành olefin bằng cách tạo ra olefin từ rượu, olefin thu được có số nguyên tử cacbon nhiều hơn ít nhất là một nguyên tử so với số nguyên tử cacbon của rượu này, trong đó:

trong bước tạo thành olefin này, rượu được cho tiếp xúc với chất xúc tác theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4 ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 300°C đến 700°C.

6. Phương pháp sản xuất olefin theo điểm 5, trong đó rượu chứa nước với lượng không lớn hơn 7 lần số mol của rượu này.

7. Phương pháp sản xuất olefin theo điểm 5 hoặc 6, trong đó rượu được cho tiếp xúc với chất xúc tác ở áp suất dư là 50kPa hoặc lớn hơn.

8. Phương pháp sản xuất olefin theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 5 đến 7, trong đó rượu là etanol, và olefin là propylen.

9. Phương pháp sản xuất polyolefin chỉ bao gồm các bước:

sản xuất olefin bằng phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 5 đến 7, và

sản xuất polyolefin bằng cách polyme hóa olefin thu được.

10. Phương pháp sản xuất oxit olefin chỉ bao gồm các bước:

sản xuất olefin bằng phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 5 đến 7, và

sản xuất oxit olefin bằng cách oxy hóa olefin thu được.