



(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) 
1-0021093

(51)⁷ **B01J 38/10, 31/02, 23/755, 23/42**

(13) **B**

(21) 1-2013-03414

(22) 18.09.2012

(86) PCT/KR2012/007470 18.09.2012

(87) WO2013/176346A1 28.11.2013

(30) 10-2012-0056040 25.05.2012 KR

(45) 25.06.2019 375

(43) 25.03.2015 324

(73) LG CHEM, LTD. (KR)

20, Yoido-dong, Youngdungpo-gu, Seoul 150-721 Republic of Korea

(72) KIM, Dae Chul (KR), EOM, Sung Shik (KR), KO, Dong Hyun (KR), HONG, Moo Ho (KR), KWON, O Hak (KR)

(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(54) **PHƯƠNG PHÁP TÁI SINH CHẤT XÚC TÁC HYDRO HÓA**

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp tái sinh chất xúc tác hydro hóa. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến phương pháp tái sinh chất xúc tác hydro hóa đã bị ngộ độc xúc tác trong quá trình hydro hóa sản phẩm của phản ứng hydroformyl hóa để tạo thành rượu bằng cách dùng sự hydro hóa trong thiết bị phản ứng hydro hóa ở pha tĩnh trong đó chất xúc tác hydro hóa được hóa rắn và phun khí hydro dưới nhiệt độ cao và áp suất chuẩn. Phương pháp này có hiệu quả ở chỗ có thể phục hồi một cách hiệu quả chất xúc tác hydro hóa đã bị ngộ độc xúc tác bằng quá trình đơn giản.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp tái sinh chất xúc tác hydro hóa. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến phương pháp tái sinh chất xúc tác hydro hóa đã bị ngộ độc xúc tác trong quá trình hydro hóa sản phẩm của quá trình hydroformyl hóa để tạo thành rượu bằng cách dùng sự hydro hóa trong thiết bị phản ứng hydro hóa ở pha tĩnh, trong đó chất xúc tác hydro hóa được hóa rắn và phun hydro vào dưới nhiệt độ cao và áp suất chuẩn.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Quy trình điều chế aldehyt bão hòa có cấu trúc trong đó hydro và nhóm formyl (-CHO) được bổ sung vào liên kết C=C bằng cách cho olefin, cacbon monoxit và hydro phản ứng với nhau với sự có mặt của chất xúc tác đã được biết rõ là “phản ứng hydroformyl hóa” hoặc “phản ứng oxo”. Thông thường, sau đó aldehyt tạo ra được ngưng tụ và sau đó được hydro hóa thành rượu tổng hợp có mạch đơn. Việc điều chế octanol(2-ethylhexanol) từ propylen bằng cách sử dụng chất xúc tác có rođi là ví dụ điển hình cho sự hydroformyl hóa.

Ví dụ về quá trình hydro hóa bao gồm sự hydro hóa aldehyt thành rượu, hydro hóa xeton thành rượu bậc hai, hydro hóa nitrit thành amin bậc một, hydro hóa alkyleste của axit monocarboxylic béo thành alkanol, hydro hóa alkyleste của axit dicarboxylic béo thành diol béo và tương tự.

Sự điều chế rượu tương ứng thông qua sự hydro hóa aldehyt đã được biết đến và được sử dụng rộng rãi trên quy mô công nghiệp. Ví dụ về sự điều chế này bao gồm quá trình điều chế n-butanol bằng cách hydro hóa toàn bộ n-butyl aldehyt được tổng hợp từ propylen thông qua quá trình oxo hóa, và quá trình điều chế 2-ethylhexanol được sử dụng làm chất làm mềm dẻo bằng sự ngưng tụ aldol của butyraldehyt để thu được

2-ethyl-3-hydroxyhexanal, loại hydro của 2-ethyl-3-hydroxyhexanal để thu được 2-ethylhexanal và khử 2-ethylhexanal và quá trình tương tự.

Phản ứng hydro hóa aldehyt để điều chế rượu tương ứng được thực hiện bằng cách chuyển một luồng pha hơi bao gồm aldehyt và khí chứa hydro qua pha xúc tác. Các điều kiện hydro hóa điển hình phụ thuộc vào các đặc tính của phản ứng hydro hóa và hoạt tính của chất xúc tác hydro hóa lựa chọn.

Phản ứng hydro hóa thường được thực hiện bằng cách sử dụng thiết bị phản ứng khuấy liên tục (CSTR) được nạp chất xúc tác hydro hóa chứa niken hoặc đồng, và ví dụ bao gồm sự hydro hóa trong pha hơi được tạo ra bằng cách cho bay hơi aldehyt làm nguyên liệu ban đầu, và thực hiện hydro hóa trong pha lỏng của aldehyt mà được đưa vào thiết bị phản ứng làm nguyên liệu ban đầu.

Tuy nhiên, các phương pháp hydro hóa này có vấn đề ở chỗ sự tiếp xúc khí-lỏng không được thuận lợi trong quá trình phản ứng hydro hóa, do đó làm giảm hiệu quả của phản ứng, xuất hiện các phản ứng phụ không mong muốn như sự este hóa, axetal hóa và ete hóa, giảm tính chọn lọc phản ứng hydro hóa, và không thu được các sản phẩm rượu mong muốn ở hiệu suất cao khi các sản phẩm phụ của phản ứng phụ không được tách ra hoặc loại bỏ trong quá trình tách hoặc tinh chế.

Hơn nữa, sự hydro hóa aldehyt thường được thực hiện bằng cách sử dụng một chất xúc tác đơn như niken hoặc đồng, các chất xúc tác hydro hóa này bị mất hoạt tính xúc tác do hóa chất như phospho hoặc axit và hoạt tính của chúng bị giảm. Cụ thể, khi sử dụng Rh/TPP (triphenylphosphin) làm chất xúc tác cho sự hydroformyl hóa để điều chế aldehyt, một lượng nhỏ TPP có thể còn lại trong aldehyt tạo thành, và có thể gây ngộ độc xúc tác cho chất xúc tác một cách bất lợi và làm mất tính chọn lọc, khi được đưa vào phản ứng hydro hóa.

Theo tình trạng kỹ thuật, có thể tái sinh chất xúc tác đã bị ngộ độc xúc tác bằng cách loại bỏ chất ngộ độc xúc tác thông qua việc xử lý ở nhiệt độ cao với sự có mặt của oxy hoặc bằng cách chiết chất ngộ độc xúc tác với axit. Cho mục đích này, sẽ

bất tiện do chất xúc tác tách ra khỏi thiết bị phản ứng cần phải được xử lý thêm, sau đó phải lọc lại, hoặc chất có nguy cơ gây nổ như oxy hoặc không khí cần phải được đưa vào thiết bị phản ứng hydro hóa.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do đó, sáng chế được thực hiện trên cơ sở xem xét các vấn đề nêu trên, và mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp tái sinh chất xúc tác hydro hóa đã bị ngộ độc xúc tác trong phản ứng hydro hóa sản phẩm của phản ứng hydroformyl hóa, trong đó khi chất xúc tác hydro hóa được sử dụng cho sự hydro hóa aldehyt mà đã bị ngộ độc xúc tác và bị giảm hoạt tính trong toàn bộ phản ứng hydro hóa sản phẩm của phản ứng hydroformyl hóa, phục hồi được hoạt tính của chất xúc tác một cách hiệu quả theo cách đơn giản và có thể thu được rượu với hiệu suất cao.

Theo một khía cạnh của sáng chế, có thể hoàn thành được mục đích nêu trên và mục đích khác của sáng chế bằng cách đề xuất phương pháp tái sinh chất xúc tác hydro hóa bao gồm các bước: cấp sản phẩm của phản ứng hydroformyl hóa và khí hydro vào thiết bị phản ứng hydro hóa trong đó chất xúc tác hydro hóa được hóa rắn (bước thứ nhất); ngừng phản ứng hydro hóa khi tỷ lệ chuyển đổi aldehyt tính toán từ lượng cung cấp aldehyt và lượng giảm aldehyt đo được trong suốt phản ứng hydro hóa nhỏ hơn 99,5% (bước thứ hai); và cấp thêm khí hydro vào thiết bị phản ứng hydro hóa để tái sinh chất xúc tác (bước thứ ba).

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Các mục đích, đặc điểm trên đây và mục đích, đặc điểm khác, và các ưu điểm khác của sáng chế sẽ được hiểu dễ dàng hơn từ phần mô tả chi tiết sau đây cùng với các hình vẽ kèm theo, trong đó:

FIG. 1 là mặt cắt của thiết bị phản ứng hydro hóa pha tĩnh được sử dụng cho một phương án theo sáng chế;

FIG. 2 là biểu đồ thể hiện mối tương quan giữa hàm lượng triphenylphosphin (TPP) và tỷ lệ chuyển hóa aldehyt trong phản ứng hydro hóa butyraldehyt; và

FIG. 3 là biểu đồ thể hiện ảnh hưởng của nhiệt độ ở đầu vào của thiết bị phản ứng hydro hóa đến tỷ lệ chuyển hóa aldehyt trong sự hydro hóa butyraldehyt.

Giải thích các ký hiệu về các phần chính trong các Fig

300: bộ phận phản ứng hydro hóa

321: thiết bị phản ứng hydro hóa

322: bộ nạp aldehyt và khí hydro

323: lớp chất xúc tác cho quá trình hydro hóa

324: đầu ra của thiết bị phản ứng

325: đường nạp aldehyt và hydro

326: đường tháo sản phẩm phản ứng

Mô tả chi tiết sáng chế

Dưới đây, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết.

Các đặc điểm kỹ thuật của sáng chế để tìm ra các yếu tố có ảnh hưởng lớn nhất đến sự ngộ độc xúc tác của chất xúc tác hydro hóa và để tạo ra phương pháp tái sinh chất xúc tác hydro hóa có hiệu quả nhất được đưa vào với sự xem xét các yếu tố đó.

Nghĩa là, tác giả sáng chế đã giải thích thông qua các ví dụ sau rằng yếu tố gây ra sự ngộ độc xúc tác của chất xúc tác hydro hóa nhất là chất xúc tác phản ứng hydroformyl hóa trong số các sản phẩm của phản ứng hydroformyl hóa được đưa vào trong thiết bị phản ứng, trong đó chất xúc tác phản ứng hydro hóa bị hóa rắn.

Do đó, tác giả sáng chế đã tìm ra được ảnh hưởng của chất xúc tác phản ứng hydroformyl hóa đến tỷ lệ chuyển hóa aldehyt và phương pháp tái sinh chất xúc tác hydro hóa bao gồm các bước: nạp sản phẩm phản ứng hydroformyl hóa và khí hydro vào thiết bị phản ứng hydro hóa trong đó chất xúc tác hydro hóa được hóa rắn (bước

thứ nhất); ngừng phản ứng hydro hóa khi tỷ lệ chuyển hóa aldehyt tính toán từ lượng cung cấp aldehyt và lượng giảm aldehyt đo được trong suốt phản ứng hydro hóa nhỏ hơn 99,5% (bước thứ hai); và nạp thêm khí hydro vào thiết bị phản ứng hydro hóa để tái sinh chất xúc tác (bước thứ ba).

Chất xúc tác hydro hóa sử dụng trong sáng chế đề cập đến chất xúc tác bao gồm, nhưng không giới hạn ở, chất xúc tác niken hoặc chất xúc tác platin, được sử dụng để hydro hóa sản phẩm của phản ứng hydroformyl hóa thành rượu. Hơn nữa, có thể sử dụng thiết bị phản ứng hydro hóa bất kỳ đã sử dụng trong sáng chế mà không giới hạn cụ thể miễn là nó có thể hóa rắn chất xúc tác hydro hóa. Ví dụ, có thể lựa chọn thiết bị phản ứng hydro hóa từ thiết bị phản ứng khuấy liên tục (CSTR), thiết bị phản ứng dạng vòng có ống khuếch tán và thiết bị phản ứng có tầng nhỏ giọt.

Cụ thể, như có thể xem trong các ví dụ sau, trong bước thứ nhất, nhiệt độ đầu vào của thiết bị phản ứng hydro hóa ưu tiên nằm trong khoảng từ 65 đến 85°C theo tỷ lệ chuyển hóa aldehyt được mô tả dưới đây (xem biểu đồ trong FIG. 3).

Hơn nữa, trong bước thứ nhất, sản phẩm của phản ứng hydroformyl hóa được nạp vào ở tốc độ dòng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 5m/giây vào trong thiết bị phản ứng hydro hóa và phản ứng hydro hóa được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 đến 300°C, ở áp suất nằm trong khoảng từ 100KPa đến 10.000KPa và ở tỷ lệ mol của aldehyt (sản phẩm của phản ứng hydroformyl hóa) với khí hydro nằm trong khoảng từ 1:1 đến 10:1.

Sáng chế cũng đặc trưng ở chỗ, trong bước thứ ba, khí hydro được nạp ở tốc độ dòng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 3 m/giây vào trong thiết bị phản ứng hydro hóa. Lý do cho tốc độ này là không cần thiết phải có tốc độ dòng hydro cao quá, do bước thứ ba có thể được hoàn thành hoàn toàn bằng cách thu lại hoạt tính của chất xúc tác bị ngộ độc xúc tác ở nhiệt độ cao và ở áp suất chuẩn, trong khi phun khí hydro vào ở lượng tương tự với điều kiện sử dụng cho thiết bị phản ứng hydro hóa. Ví dụ, ưu tiên tốc độ dòng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1 m/giây.

Hơn nữa, bước thứ ba ưu tiên được thực hiện ở nhiệt độ cao nằm trong khoảng từ 140 đến 220°C và ở áp suất chuẩn nằm trong khoảng từ 1 đến 2 bar (100KPa đến 200KPa). Điều kiện nhiệt độ cao được xác định để đưa vào trong sự xem xét việc thu lại hoạt tính của chất xúc tác, nằm trong khoảng từ 40 đến 220°C, ví dụ từ 180 đến 200°C. Hơn nữa, khi nhiệt độ phản ứng tăng trong phản ứng hydro hóa, tốc độ ngộ độc xúc tác (bất hoạt) của chất xúc tác hydro hóa có thể trì hoãn lại được dễ dàng thông qua chất xúc tác hydroformyl hóa có TPP (xem ví dụ thử nghiệm 3). Hơn nữa, điều kiện áp suất chuẩn được đưa ra khi xem xét đến hiệu quả phản ứng, ví dụ khoảng 100KPa.

Ưu tiên, bước thứ ba được thực hiện trong khoảng thời gian ít nhất là 5 giờ hoặc lâu hơn dưới các điều kiện đã đề cập trên đây để tái sinh có hiệu quả chất xúc tác hydro hóa, và bước thứ nhất được lặp lại để tái sinh có hiệu quả chất xúc tác hydro hóa trong quá trình hydro hóa.

Hơn nữa, tỷ lệ chuyển hóa được đề xuất là một thông số, chỉ mức độ chất xúc tác hydro hóa bị ngộ độc xúc tác do sản phẩm của phản ứng hydroformyl hóa. Tỷ lệ chuyển hóa aldehyt được tính toán từ phương trình sau, nhưng sáng chế không bị giới hạn ở phương trình này.

Phương trình 1

Tỷ lệ chuyển hóa aldehyt (%) = lượng aldehyt giảm / lượng aldehyt cung cấp x 100

Cụ thể, tỷ lệ chuyển hóa aldehyt, trong thời gian mà phản ứng hydro hóa dừng lại trong sáng chế được đề xuất ưu tiên là 99,9%, ưu tiên hơn là 99,95%. Khi tỷ lệ chuyển hóa này thấp hơn mức đã xác định, aldehyt không thể chuyển hóa thêm thành rượu được nữa. Điều này có nghĩa rằng chất xúc tác hydro hóa bị mất hoạt tính xúc tác đáng kể.

Chất xúc tác hydroformyl hóa mà được biết đến gây mất hoạt tính xúc tác của chất xúc tác hydro hóa lớn nhất nghĩa là chất xúc tác thường được sử dụng cho phản ứng hydroformyl hóa như triphenylphosphin (TPP) hoặc triphenylphosphin oxit

(TPPO), và sáng chế không bị giới hạn ở các chất xúc tác này.

Hơn nữa, thuật ngữ “aldehyt” sử dụng ở đây đề cập đến ít nhất một chất được chọn từ nhóm bao gồm formaldehyt, axetaldehyt, propionaldehyt, n-butyraldehyt, isobutyraldehyt, n-valeraldehyt, iso-valeraldehyt, n-hexaaldehyt, n-heptaaldehyt, n-octanal, 2-ethylhexanal, 2-ethylhexenal(etylpropylacrolein), n-dexanal, 2-etylbutanal, propargylaldehyt, acrolein, glyoxal, crotonaldehyt, furfural, aldol, hexahydrobenzaldehyt, alpha-xitronlilal, xitral, cloral, trimethylaxetaldehyt, diethylaxetaldehyt, tetrahydrofurfural, phenylaxetaldehyt, xinamaldehyt, hydroxinamaldehyt và hỗn hợp của chúng, nhưng aldehyt không bị giới hạn ở các chất này.

Hỗn hợp phản ứng còn lại trong thiết bị phản ứng hydro hóa ở pha tĩnh sau khi tách rượu ra khỏi hỗn hợp phản ứng có thể được cấp lại cho thiết bị phản ứng hydro hóa.

Dưới đây, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết cùng với tham khảo các hình vẽ đính kèm.

FIG. 1 minh họa thiết bị phản ứng hydro hóa aldehyt theo một phương án trong sáng chế. Để tham khảo, các bộ phận thiết bị chuẩn khác nhau như van, nhiệt kế và bộ điều áp được sử dụng cụ thể trong thiết bị, mà người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực này có thể dễ dàng biết được, không được thể hiện trên FIG. 1. Như được thể hiện trên FIG. 1, bộ phận 300 trong thiết bị phản ứng hydro hóa có thể bao gồm bộ nạp 322 để nạp đồng thời aldehyt pha lỏng và khí hydrogen pha khí vào thiết bị phản ứng hydro hóa 321; lớp chất xúc tác cho quá trình hydro hóa 323; và đầu ra ra 324 của thiết bị phản ứng được bố trí ở phần phía dưới của thiết bị phản ứng để tháo hỗn hợp phản ứng hydro hóa. Bộ nạp 322 ưu tiên được đề xuất trong phần phía trên bên trong thiết bị phản ứng hydro hóa 321.

Nghĩa là, aldehyt và hydro mà được nạp đồng thời vào thiết bị phản ứng hydro hóa 321 đi qua lớp chất xúc tác hydro hóa, ví dụ, lớp xúc tác niken 323, được

cố định trong trong thiết bị phản ứng hydro hóa 321, và cùng một lúc, bổ sung hydro vào aldehyt để cho ra hỗn hợp phản ứng. Hỗn hợp phản ứng là huyền phù đặc bao gồm, chất mục tiêu, rượu (ví dụ, 2-ethylhexanol), cũng như aldehyt không chuyển hóa, sản phẩm phụ của phản ứng và chất tương tự.

Aldehyt được sử dụng làm nguyên liệu ban đầu trong sáng chế ưu tiên chứa từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon và một hoặc nhiều nhóm aldehyt. Cụ thể, như đã mô tả trên đây, aldehyt có thể là formaldehyt, axetaldehyt, propionaldehyt, n-butyraldehyt, isobutyraldehyt, n-valeraldehyt, iso-valeraldehyt, n-hexaaldehyt, n-heptaaldehyt, n-octanal, 2-ethylhexanal, 2-ethylhexenal(etyl propyl acrolein), n-decanal, 2-ethylbutanal, propargyl aldehyt, acrolein, glyoxal, crotonaldehyt, furfural, aldol, hexahydrobenzaldehyt, alpha-xitronlall, xitral, cloral, trimethylaxetaldehyt, diethylaxetaldehyt, tetrahydrofurfural, phenylaxetaldehyt, xinamaldehyt, hydroxinamaldehyt, hỗn hợp của chúng hoặc chất tương tự.

Đường kính bộ nạp trong thiết bị phản ứng hydro hóa phụ thuộc vào kích cỡ của thiết bị phản ứng hoặc tốc độ dòng chảy ưu tiên nằm trong khoảng từ khoảng 1 đến khoảng 500mm. Aldehyt được nạp vào trong thiết bị phản ứng hydro hóa ở tốc độ nằm trong khoảng từ khoảng 0,5 đến 5 m/giây. Khi nạp aldehyt ở tốc độ không đổi, cũng nạp hydrogen vào thiết bị phản ứng hydro hóa. Tỷ lệ mol của aldehyt và hydrogen được nạp vào trong thiết bị phản ứng hydro hóa ưu tiên nằm trong khoảng từ 1:1 đến 10:1. Phản ứng hydro hóa được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 đến 300°C và ở áp suất chuẩn từ 100 đến 10.000KPa.

Hơn nữa, mặc dù có thể sử dụng thiết bị phản ứng khuấy liên tục (CSTR), ưu tiên sử dụng thiết bị phản ứng liên tục có ống khuếch tán, do sự tiếp xúc khí-lỏng trong quá trình hydro hóa được dễ dàng và hiệu quả phản ứng có thể được tăng thêm.

Phản ứng hydro hóa tái sinh lại một sản phẩm (hỗn hợp phản ứng) làm chất phản ứng (nguyên liệu ban đầu) thông qua thiết bị phản ứng huyền phù đặc tuần hoàn. Hỗn hợp phản ứng thu được từ phần phía dưới của thiết bị phản ứng hydro hóa

là huyền phù đặc bao gồm rượu cũng như aldehyt không chuyển hóa, sản phẩm phụ của phản ứng và chất tương tự.

Rượu, chất mục tiêu, được tách ra khỏi hỗn hợp phản ứng bằng cách sử dụng bộ lọc. Việc tách rượu là chất mục tiêu ra khỏi hỗn hợp phản ứng có thể được thực hiện thông qua bộ lọc như bộ lọc màng. Huyền phù còn lại sau khi tách rượu ra khỏi hỗn hợp phản ứng được nạp thông qua một vòi ở phần phía trên của thiết bị phản ứng hydro hóa quay trở lại vào trong thiết bị phản ứng hydro hóa.

Lúc này, khi tỷ lệ chuyển hóa aldehyt đo được nhỏ hơn 99,5%, dừng việc nạp aldehyt vào trong thiết bị phản ứng hydro hóa pha tĩnh và phun khí hydro vào, để thu lại được hoạt tính xúc tác của chất xúc tác hydro hóa đã bị mất hoạt tính xúc tác do sản phẩm của sự hydroformyl hóa, cụ thể, do chất xúc tác sự hydroformyl hóa ở nhiệt độ cao và áp suất chuẩn. Thời gian tái sinh ưu tiên kéo dài ít nhất 5 giờ để có thể thu lại đầy đủ hoạt tính của chất xúc tác.

Hơn nữa, như có thể xem từ các ví dụ sau, khi nhiệt độ ở đầu vào của thiết bị phản ứng hydro hóa là 50°C, tỷ lệ chuyển hóa giảm xuống 30%, mặt khác, khi nhiệt độ đầu vào của thiết bị phản ứng là 80°C, tỷ lệ chuyển hóa giảm xuống đến khoảng 95% trong khoảng thời gian xác định trước. Điều này có nghĩa là nhiệt độ ở đầu vào ưu tiên cụ thể ở trong khoảng này.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Dưới đây, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn cùng với sự tham khảo các ví dụ sau. Tuy nhiên, các ví dụ này được đưa ra chỉ để minh họa và không nhằm làm giới hạn phạm vi bảo hộ của sáng chế.

Ví dụ thử nghiệm 1: Ảnh hưởng của TPP đến quá trình hydro hóa

Ví dụ này được thực hiện để phân tích ảnh hưởng của triphenylphosphin (TPP) thường sử dụng làm chất xúc tác sự hydroformyl hóa đến quá trình hydro hóa và thực hiện thử nghiệm phản ứng trong khi xen kẽ điều kiện trong đó TPP ở trong ống nạp

của thiết bị phản ứng hydro hóa 321 với điều kiện trong đó TPP không ở trong ống nạp của thiết bị phản ứng hydro hóa 321.

Nghĩa là, sau thời gian phản ứng 8 giờ, thực hiện thử nghiệm khi vắng mặt của TPP làm nhóm đối chứng trong thời gian 8 giờ. Sau đó, trong thời gian 14 giờ, nạp TPP vào ống nạp. Lúc này, nồng độ TPP trong ống nạp được điều chỉnh đến 0,3% (300 phần triệu). Do đó giá trị đo được được tổng kết thành biểu đồ trong FIG. 2.

Như được thể hiện trên FIG. 2, tỷ lệ chuyển hóa giảm xuống 60% trong thời gian 6 giờ do nạp TPP vào, và không thu lại được tỷ lệ chuyển hóa ban đầu, dù cho TPP đã bị lấy ra khỏi ống nạp.

Do đó, từ các kết quả này, có thể cho rằng TPP hoạt động làm chất ngộ độc xúc tác của chất xúc tác hydro hóa BAL.

Ví dụ thử nghiệm 2: Thử nghiệm tái sinh chất xúc tác hydro hóa đã bị mất hoạt tính xúc tác do TPP

Ví dụ này là ví dụ thử nghiệm để xác định sự tái sinh chất xúc tác đã bị mất hoạt tính do TPP bằng cách xử lý với hydro.

Đầu tiên, cố gắng tăng nhiệt độ ở trạng thái trong đó ngừng cho dòng chất phản ứng lỏng chảy vào trong thiết bị phản ứng hydro hóa 321 trong FIG. 1 và chỉ phun hydro vào với cùng một lượng như sử dụng trong suốt phản ứng. Trong trường hợp này, để giải hấp chất ức chế xúc tác, phải giảm áp suất đến áp suất chuẩn và tăng nhiệt độ thiết bị phản ứng đến 200°C, giống như nhiệt độ trước khi xử lý của chất xúc tác.

Các kết quả đo được ở các bước phản ứng tương ứng được thể hiện tóm tắt trong bảng 1 dưới đây.

Bảng 1

Ngày thử nghiệm Các mục	3 ngày (trạng thái sớm bắt đầu phản ứng)	47 ngày (sau khi bắt hoạt)	54 ngày (sau khi xử lý với hydro ở nhiệt độ 200°C)
BAL không phản ứng	0,54	14,27	0,00
Hiệu suất BuOH*	98,20	74,19	97,49
Độ khó bay hơi**	1,06	11,30	2,42
Etc***	0,20	0,24	0,09

(LHSV=0,4 đối với BAL, $T_{in}=50^{\circ}\text{C}$, $P=2.300\text{KPa}$, $\text{H}_2/\text{BAL} = 1,5$, $C(\text{TPP}) = 30$ phần triệu)

* Hiệu suất BuOH = tỷ lệ chuyển hóa x độ chọn lọc

** Chất nhớt, chất tam phân

*** Lượng nhỏ chất cặn

Như được thể hiện ở bảng trên, khi chất xúc tác đã bị bất hoạt được xử lý với hydrogen ở nhiệt độ 200°C , thu lại được hoạt tính và tính chọn lọc của nó. Cụ thể, thành phần khó bay hơi chiếm 11,3% sau khi bất hoạt và giảm xuống 2,4% sau khi xử lý với hydrogen, và không phát hiện ra hàm lượng BAL không phản ứng sau khi xử lý với hydro. Rõ ràng từ các kết quả này, nguyên nhân gây bất hoạt hoạt tính của chất xúc tác là do sự ngộ độc xúc tác của một thành phần cụ thể và TPP là chất có khả năng gây ngộ độc xúc tác nhất. Có thể thấy được điều này từ cơ sở rằng việc bổ sung TPP vào dễ dàng sinh ra các sản phẩm phụ như thành phần khó bay hơi trong số các chất phản ứng hydro hóa và hàm lượng thành phần khó bay hơi trong chất xúc tác được tái sinh bằng cách xử lý với hydrogen được giảm bớt.

Ví dụ thử nghiệm 3: Ảnh hưởng của nhiệt độ ở đầu vào trong thiết bị phản ứng hydro hóa đến tỷ lệ chuyển hóa do bổ sung TPP vào

Ví dụ này được thực hiện để so sánh các ảnh hưởng của nhiệt độ ở đầu vào trong thiết bị phản ứng hydro hóa đến TPP. Thực hiện thử nghiệm ở các nhiệt độ ở đầu vào trong thiết bị phản ứng khác nhau và do đó các kết quả thu được được thể hiện trong biểu đồ trên FIG. 3.

Như được thể hiện trên FIG. 3, trong trường hợp trong đó nhiệt độ ở đầu vào trong thiết bị phản ứng là 80°C, sự bất hoạt do TPP xảy ra chậm hơn, khi so với trường hợp trong đó nhiệt độ ở đầu vào trong thiết bị phản ứng hydro hóa là 50°C. Hơn nữa, trong thiết bị phản ứng trong đó nhiệt độ ở đầu vào là 50°C, tỷ lệ chuyển hóa giảm xuống 30%, trong khi trong thiết bị phản ứng mà nhiệt độ ở đầu vào là 80°C, tỷ lệ chuyển hóa chỉ giảm xuống 95%. Nghĩa là, hai trường hợp này thể hiện sự khác biệt lớn ở tốc độ bất hoạt.

Rõ ràng từ phần trên, sáng chế có hiệu quả ở chỗ, khi chất xúc tác hydro hóa bị ngộ độc xúc tác và bị giảm hoạt tính trong quá trình hydro hóa sản phẩm phản ứng hydroformyl hóa, có thể thu lại được một cách có hiệu quả hoạt tính của chất xúc tác hydro hóa theo cách đơn giản và do đó có thể thu được rượu ở hiệu suất cao.

Dù cho các phương án ưu tiên theo sáng chế được bộc lộ nhằm mục đích minh họa, người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực này sẽ biết được rằng có thể có các biến thể, các sự bổ sung và sự thay thế khác, mà không vượt ra khỏi phạm vi và ý tưởng của sáng chế như được xác định bởi các điểm yêu cầu bảo hộ dưới đây.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp tái sinh chất xúc tác hydro hóa được dùng để hydro hóa aldehyt thành rượu bao gồm quá trình xử lý hydro hóa và quá trình tái sinh hydro hóa trong một thiết bị phản ứng hydro hóa:

trong đó thiết bị phản ứng hydro hóa bao gồm bộ phận phản ứng hydro hóa gồm có bộ nạp để nạp đồng thời aldehyt pha lỏng và khí hydro pha khí vào thiết bị phản ứng hydro hóa; lớp chất xúc tác cho quá trình hydro hóa; và đầu ra của thiết bị phản ứng được bố trí ở phần phía dưới của thiết bị phản ứng để tháo hỗn hợp phản ứng hydro hóa,

trong đó trong quá trình xử lý hydro hóa, butyraldehyt chứa triphenylphosphin (TPP) và khí hydro được nạp vào thiết bị phản ứng hydro hóa trong đó chất xúc tác niken được cố định và nhiệt độ ở đầu vào của thiết bị phản ứng hydro hóa được đặt nằm trong khoảng từ 65 đến 85°C và thực hiện phản ứng hydro hóa ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 đến 300°C để điều chế trực tiếp butanol,

trong đó trong quá trình tái sinh hydro hóa, việc nạp butyraldehyt được dừng lại và khí hydro được đưa vào thiết bị phản ứng hydro hóa ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 140 đến 220°C và áp suất nằm trong khoảng từ 1 đến 2 bar (100KPa đến 200KPa), để tái sinh chất xúc tác niken bị ngộ độc xúc tác bởi TPP, và

trong đó quá trình tái sinh hydro hóa được thực hiện bằng cách đưa khí hydro vào trong 5 giờ hoặc lâu hơn khi tỷ lệ chuyển hóa aldehyt tính toán được từ lượng aldehyt cấp vào và lượng aldehyt giảm đi đo được trong quá trình xử lý hydro hóa là nhỏ hơn 99,5%.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó thiết bị phản ứng hydro hóa được chọn từ thiết bị phản ứng khuấy liên tục (CSTR), thiết bị phản ứng dạng vòng có ống khuếch tán và thiết bị phản ứng có tầng nhỏ giọt.

Fig. 1

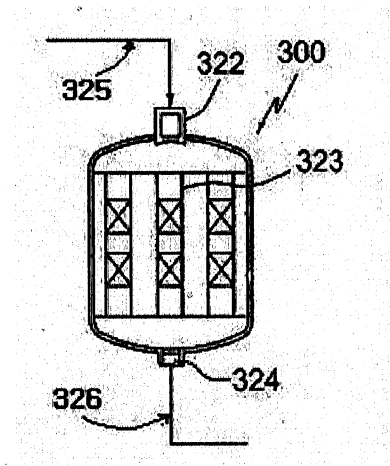


Fig. 2

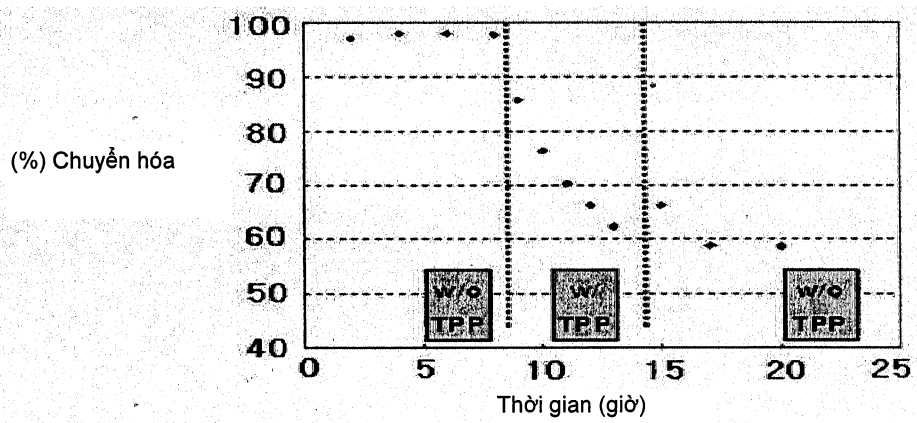


Fig. 3

