



(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) 
1-0022653

(51)⁷ **C07C 1/24, B01J 23/80, 29/70, C07C 11/06, C07B 61/00, C07C 29/145, 31/10**

(21)	1-2011-01569	(22)	22.10.2009		
(86)	PCT/JP2009/068173	22.10.2009	(87)	WO2010/064500A1	10.06.2010
(30)	2008-306735	01.12.2008	JP		
	2009-204474	04.09.2009	JP		
(45)	27.01.2020	382	(43)	25.09.2011	282
(73)	MITSUI CHEMICALS, INC. (JP) 5-2, Higashi-Shimbashi 1-chome, Minato-ku, Tokyo 105-7117 Japan				
(72)	OHKUBO, Tsuneyuki (JP), FUJIWARA, Kenji (JP), FUJITA, Terunori (JP)				
(74)	Công ty TNHH một thành viên Sở hữu trí tuệ VCCI (VCCI-IP CO.,LTD)				

(54) **QUY TRÌNH SẢN XUẤT OLEFIN**

(57) Quy trình sản xuất olefin mới theo sáng chế có thể được dùng làm quy trình sản xuất olefin trong công nghiệp và thực tiễn với độ chọn lọc cao bằng cách cho xeton và hydro phản ứng trực tiếp trong một bước phản ứng đơn. Cụ thể là, sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất olefin trong đó propylen thu được có độ chọn lọc cao bằng cách cho axeton và hydro phản ứng trực tiếp với nhau. Quy trình sản xuất olefin theo sáng chế bao gồm bước cho xeton và hydro phản ứng ở nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 50 đến 300°C với sự có mặt của chất xúc tác hydro hóa chứa Cu và chất axit dạng rắn.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến các quy trình sản xuất olefin bằng cách cho xeton và hydro phản ứng với nhau. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến các quy trình sản xuất olefin với độ chọn lọc cao từ xeton và hydro dưới dạng các nguyên liệu ban đầu trong bước phản ứng đơn bằng cách sử dụng chất xúc tác hydro hóa chứa Cu và chất axit dạng rắn.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Phản ứng giữa benzen và propylen tạo ra cumen. Quá trình oxy hóa cumen tạo thành cumen hydroperoxit. Cumen hydroperoxit là axit được phân hủy thành phenol và axeton. Sự kết hợp các phản ứng đã biết này là quy trình cumen và hiện là quy trình chính để sản xuất phenol.

Trong quy trình cumen, axeton là sản phẩm phụ được tạo ra. Quy trình cumen là rất có ích khi mà cả phenol và axeton đều cần thiết. Tuy nhiên, nếu axeton được tạo ra vượt nhu cầu thì hiệu quả kinh tế suy giảm do chênh lệch giá thành giữa axeton và nguyên liệu khởi đầu propylen. Các phương pháp sau đây được đề xuất trong đó axeton được tạo ra ở dạng sản phẩm phụ được tái sử dụng làm nguyên liệu trong quy trình cumen thông qua các phản ứng khác nhau.

Axeton được hydro hóa dễ dàng thành rượu isopropyl, và rượu isopropyl được khử nước thành propylen. Tài liệu sáng chế 1 bộc lộ quy trình mà trong đó axeton được tái sử dụng làm nguyên liệu trong quy trình cumen, cụ thể hơn là cumen được tạo ra bằng cách cho benzen và propylen thu được từ axeton như được nêu trên phản ứng với nhau.

Trong quá trình tái sử dụng axeton, cần thiết lập một quy trình công nghiệp và thực tiễn mà có thể sản xuất propylen từ axeton với độ chọn lọc cao. Ngoài ra, việc thiết lập các quy trình công nghiệp và thực tiễn có thể sản xuất ra không chỉ propylen mà còn các olefin từ các xeton thông thường với độ chọn lọc

cao cũng có ích trong các quy trình khác.

Tài liệu sáng chế 2 bộc lộ quy trình trong đó thu được propylen qua quá trình hydro hóa axeton ở 400°C với sự có mặt của chất xúc tác chứa Cu (25%), kẽm oxit (35%) và nhôm oxit (40%). Tuy nhiên, quy trình này kéo theo nhiệt độ phản ứng cao và không đủ hiệu quả nhiệt lượng.

Tài liệu sáng chế 1: JP-A-H02-174737

Tài liệu sáng chế 2: Bằng sáng chế Đức số DD84378

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Như vậy mục đích của sáng chế là đề xuất một quy trình sản xuất olefin mới có thể được thiết lập thành một quy trình công nghiệp và thực tiễn có khả năng sản xuất olefin với độ chọn lọc cao bằng cách cho xeton và hydro phản ứng trực tiếp với nhau trong một bước phản ứng đơn. Cụ thể là, mục đích của sáng chế là đề xuất quy trình sản xuất olefin mới trong đó propylen thu được với độ chọn lọc cao bằng cách cho axeton và hydro phản ứng trực tiếp với nhau.

Các tác giả sáng chế đã nghiên cứu kỹ lưỡng để đạt được các mục đích nêu trên. Họ nhận thấy rằng olefin được sản xuất với độ chọn lọc cao từ xeton và hydro là các nguyên liệu trong bước phản ứng đơn bằng cách sử dụng chất xúc tác hydro hóa chứa Cu và chất axit dạng rắn làm các chất xúc tác.

Các quy trình sản xuất olefin theo sáng chế được mô tả trong các mục (1) đến (9) dưới đây.

(1) Quy trình sản xuất olefin có bước cho xeton và hydro phản ứng với nhau ở nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 50 đến 300°C với sự có mặt của chất xúc tác hydro hóa chứa Cu và chất axit dạng rắn.

(2) Quy trình sản xuất olefin được mô tả trong mục (1) nêu trên, trong đó chất xúc tác hydro hóa chứa Cu còn chứa ít nhất một nguyên tố thuộc nhóm IIIA, nhóm IIB và nhóm VIB.

(3) Quy trình sản xuất olefin được mô tả trong mục (1) nêu trên, trong đó chất axit dạng rắn là zeolit.

(4) Quy trình sản xuất olefin được mô tả trong mục (3) nêu trên, trong đó zeolit là zeolit có lỗ rỗng của vòng oxy có từ mười đến mười hai cạnh.

(5) Quy trình sản xuất olefin được mô tả trong mục (4) nêu trên, trong đó zeolit có lỗ rỗng của vòng oxy có từ mười đến mười hai cạnh là β -zeolit.

(6) Quy trình sản xuất olefin được mô tả trong mục (1) nêu trên, trong đó phản ứng được tiến hành trong bình phản ứng tầng cố định, và chất xúc tác hydro hóa chứa Cu được bố trí ở phía cửa nạp của bình phản ứng và chất axit dạng rắn được bố trí ở phía cửa xả của bình phản ứng.

(7) Quy trình sản xuất olefin được mô tả trong mục (1) nêu trên, trong đó xeton là axeton và olefin là propylen.

(8) Quy trình sản xuất olefin có bước đưa xeton, hydro và nước vào bình phản ứng chứa chất xúc tác hydro hóa chứa Cu và chất axit dạng rắn và cho xeton phản ứng với hydro ở nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 50 đến 300°C, tỷ lệ phân tử của nước với xeton được đưa vào (nước/xeton) nằm trong khoảng từ 0,01 đến 1,0.

(9) Quy trình sản xuất olefin được mô tả trong mục (1) nêu trên, trong đó xeton là axeton thu được từ vi khuẩn tạo ra rượu isopropyl mà tạo ra rượu isopropyl và axeton từ nguyên liệu có nguồn gốc thực vật, và olefin là propylen.

Hiệu quả của sáng chế

Các quy trình sản xuất olefin mới theo sáng chế có thể được thiết lập là các quy trình công nghiệp và thực tiễn sản xuất olefin với độ chọn lọc cao bằng cách cho xeton và hydro phản ứng trực tiếp với nhau trong bước phản ứng đơn. Cụ thể là, propylen thu được với độ chọn lọc cao bằng cách cho axeton và hydro phản ứng trực tiếp với nhau theo quy trình mới của sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Trong các quy trình sản xuất olefin theo sáng chế, xeton và hydro được cho phản ứng ở nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 50 đến 300°C với sự có mặt của chất xúc tác hydro hóa chứa Cu và chất axit dạng rắn.

Trong phương án ưu tiên về quy trình sản xuất olefin, xeton, hydro và nước được đưa vào bình phản ứng được nạp chất xúc tác hydro hóa chứa Cu và chất axit dạng rắn và xeton được cho phản ứng với hydro ở nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 50 đến 300°C, và tỷ lệ phân tử của nước với xeton được đưa vào (nước/xeton) nằm trong khoảng từ 0,01 đến 1,0.

Trong bản mô tả, chất xúc tác hydro hóa chứa Cu có thể được gọi đơn giản là chất xúc tác hydro hóa.

Hai chất xúc tác, cụ thể là, chất xúc tác hydro hóa và chất axit dạng rắn, có thể được sử dụng theo bất kỳ cách thức nào mà không bị giới hạn. Ví dụ, chất axit dạng rắn là thành phần xúc tác axit và chất xúc tác hydro hóa có thể được trộn cơ học trên hạt chất xúc tác với kích cỡ xentimét. Ngoài ra, các chất xúc tác có thể được nghiền mịn thành bột và được trộn lẫn với nhau, và hỗn hợp này có thể được tạo thành các hạt chất xúc tác với kích cỡ xentimét. Ngoài ra, chất xúc tác hydro hóa có thể được mang trên chất axit dạng rắn đóng vai trò là chất mang hoặc chất axit dạng rắn có thể được mang trên chất xúc tác hydro hóa đóng vai trò là chất mang.

Trong các quy trình sản xuất olefin theo sáng chế, có một giả định rằng xeton được hydro hóa thành rượu dưới sự xúc tác của chất xúc tác hydro hóa chứa Cu, và rượu này sau đó được khử nước nhờ tác dụng của chất axit dạng rắn để tạo ra olefin. Ví dụ, khi olefin là propylen, các phản ứng xảy ra theo cách axeton được hydro hóa thành rượu isopropyl dưới sự xúc tác của chất xúc tác hydro hóa và rượu isopropyl được khử nước bằng chất axit dạng rắn để tạo ra propylen và nước.

Như vậy, phản ứng hydro hóa và phản ứng khử nước xảy ra từng bước trong các quy trình sản xuất olefin theo sáng chế. Do đó, các chất xúc tác có thể tạo thành các lớp chất xúc tác riêng biệt theo một trình tự các phản ứng thích hợp, hoặc chất xúc tác hydro hóa và chất axit dạng rắn có thể được trộn theo một tỷ lệ trộn đã được phân loại.

Nước làm giảm hoạt tính của các chất axit dạng rắn như là các zeolit khi đóng vai trò là các chất xúc tác axit. Như vậy, trong các phản ứng thông thường liên quan đến các chất axit dạng rắn, hệ thống phản ứng được ngăn hoặc khử nước để duy trì hoạt tính của các chất xúc tác axit.

Tuy nhiên, theo như phát hiện của các tác giả sáng chế, một lượng cụ thể nước được bổ sung vào bình phản ứng làm tăng độ chọn lọc olefin trong khi các chất xúc tác axit duy trì hoạt tính của chúng là đối lập với quan điểm truyền thống là nước làm giảm hoạt tính của các chất xúc tác axit.

Các xeton được sử dụng theo sáng chế có thể được chọn lọc một cách thích hợp phụ thuộc vào các olefin muốn thu được. Ví dụ, axeton được sử dụng để sản xuất propylen, và metyl etyl xeton được sử dụng để thu được 1-buten.

Các quy trình sản xuất olefin theo sáng chế là thích hợp với quy trình sản xuất propylen từ axeton.

Không có giới hạn nào về phương pháp thu được các xeton. Ví dụ, axeton mà được sản xuất ra ở dạng sản phẩm phụ trong quy trình sản xuất phenol, và metyl etyl xeton từ quá trình khử hydro 2-butanol có thể được sử dụng. Khi xeton là axeton, có thể sử dụng axeton mà thu được nhờ vi khuẩn tạo ra rượu isopropyl mà tạo ra rượu isopropyl và axeton từ nguyên liệu có nguồn gốc thực vật.

Các nguyên liệu có nguồn gốc thực vật không bị giới hạn cụ thể khi mà chúng là các nguồn cacbon thu được từ các thực vật và được chuyển hóa thành rượu isopropyl nhờ vi khuẩn. Các nguyên liệu có nguồn gốc thực vật bao gồm

các bộ phận như, rễ cây, thân cây, gốc cây, cành, lá, hoa và hạt, các thực vật hoặc các bộ phận của thực vật có các bộ phận này, hoặc các sản phẩm chuyển hóa của chúng. Ngoài ra, thuật ngữ các nguyên liệu có nguồn gốc thực vật theo sáng chế bao gồm các nguồn cacbon thu được từ các thực vật, các cơ quan của thực vật hoặc các sản phẩm chuyển hóa của chúng mà có thể được sử dụng làm các nguồn cacbon nhờ vi khuẩn trong môi trường cấy. Các ví dụ về các nguồn cacbon ở dạng các nguyên liệu có nguồn gốc thực vật bao gồm các loại đường như, tinh bột, glucoza, fructoza, sucroza, xyloza và arabinoza, hoặc các sản phẩm chuyển hóa thực vật và các sản phẩm thủy phân xenluloza chứa lượng lớn các loại đường nêu trên. Ngoài ra, các nguồn cacbon theo sáng chế bao gồm các glyxerin gốc dầu thực vật và các axit béo. Các nguyên liệu có nguồn gốc thực vật ưu tiên bao gồm các cây trồng nông nghiệp chẳng hạn như ngũ cốc, và ngô, lúa gạo, lúa mì, đậu, mía, củ cải đường và bông. Các nguyên liệu này có thể được sử dụng ở dạng bất kỳ không bị giới hạn, và ví dụ, có thể được sử dụng ở dạng sản phẩm chưa xử lý, nước ép hoặc sản phẩm được nghiền. Theo một phương án, các nguồn cacbon được mô tả nêu trên có thể được sử dụng trực tiếp.

Vi khuẩn sinh ra rượu isopropyl không bị giới hạn miễn là chúng có thể tạo ra rượu isopropyl và axeton từ các nguyên liệu có nguồn gốc thực vật. Ví dụ, các vi khuẩn được nuôi cấy trên các nguyên liệu có nguồn gốc thực vật và rượu isopropyl và axeton tiết ra trong môi trường nuôi cấy sau một thời gian quy định có thể được sử dụng. Các vi khuẩn tạo ra rượu isopropyl như vậy được mô tả trong tài liệu như công bố đơn quốc tế số WO 2009/008377, đơn sáng chế Trung Quốc số CN1043956A, JP-A-S61-67493, và tài liệu “Applied and Environmental Microbiology”, Vol. 64, No. 3, các trang 1079-1085 (1998). Cụ thể là, các vi khuẩn tạo ra rượu isopropyl được mô tả trong tài liệu công bố đơn quốc tế số WO 2009/008377 là được ưu tiên.

Vi khuẩn tạo ra rượu isopropyl được mô tả trong tài liệu công bố đơn

quốc tế số WO 2009/008377 được tạo hoạt tính axit axetoaxetic decarboxylaza, hoạt tính rượu isopropyl dehydrogenaza, hoạt tính transferaza CoA và hoạt tính thiolaza.

Nói vi khuẩn “được tạo” các hoạt tính này có nghĩa là gen mã hóa enzym được đưa vào vi khuẩn chủ từ bên ngoài vi khuẩn, và gen enzym được sở hữu bởi vi khuẩn chủ trên hệ gen được biểu hiện mạnh bằng cách tăng cường hoạt tính gen khởi đầu hoặc thay thế gen khởi đầu này bằng gen khởi đầu khác.

Theo một phương án ưu tiên, hoạt tính axit axetoaxetic cacboxylaza, hoạt tính rượu isopropyl dehydrogenaza, hoạt tính transferaza CoA và hoạt tính thiolaza thu được bằng cách dẫn gen mã hóa enzym có nguồn gốc từ ít nhất một vi khuẩn trong nhóm bao gồm vi khuẩn *Clostridium*, vi khuẩn *Bacillus* và vi khuẩn *Escherichia*.

Theo một phương án được ưu tiên hơn, hoạt tính axit axetoaxetic cacboxylaza và hoạt tính rượu isopropyl dehydrogenaza thu được bằng cách dẫn gen mã hóa enzym có nguồn gốc từ các vi khuẩn *Clostridium*, và thu được hoạt tính transferaza CoA và hoạt tính thiolaza bằng cách dẫn gen mã hóa enzym có nguồn gốc từ các vi khuẩn *Escherichia*.

Theo một phương án đặc biệt ưu tiên, hoạt tính axit axetoaxetic cacboxylaza thu được bằng cách dẫn gen mã hóa enzym có nguồn gốc từ *Clostridium acetobutylicum*, hoạt tính rượu isopropyl dehydrogenaza thu được bằng cách dẫn gen mã hóa enzym có nguồn gốc từ *Clostridium beijerinckii*, và hoạt tính transferaza CoA và hoạt tính thiolaza thu được bằng cách dẫn gen mã hóa enzym có nguồn gốc từ *Escherichia coli*.

Theo một phương án ưu tiên khác, từng hoạt tính axit axetoaxetic cacboxylaza, hoạt tính rượu isopropyl dehydrogenaza, hoạt tính transferaza CoA và hoạt tính thiolaza thu được bằng cách dẫn gen mã hóa enzym có nguồn gốc từ các vi khuẩn *Clostridium*.

Vi khuẩn tạo ra rượu isopropyl tốt hơn là *Escherichia coli*.

Sự sản xuất rượu isopropyl và axeton từ các nguyên liệu có nguồn gốc thực vật bởi vì khuẩn tạo ra rượu isopropyl thường tạo ra các sản phẩm phụ như nước và các axit carboxylic. Khi axeton thu được từ vi khuẩn tạo ra rượu isopropyl từ nguyên liệu có nguồn gốc thực vật được sử dụng làm xeton theo sáng chế thì axeton có thể được tinh chế tới độ nguyên chất cao bằng cách loại bỏ rượu isopropyl, nước và các sản phẩm phụ khác ra khỏi sản phẩm.

Ngoài ra, rượu isopropyl và axeton trong sản phẩm có thể được cô đặc đến độ cô đặc cao khi các sản phẩm được khử. Trong trường hợp này, axeton được đưa vào phản ứng cùng với rượu isopropyl và nước. Rượu isopropyl được khử nước bằng chất axit dạng rắn tạo ra propylen và nước.

Hydro được sử dụng theo sáng chế có thể là khí hydro phân tử hoặc hydrocacbon như xyclohexan mà sinh ra hydro khi được đưa vào các điều kiện phản ứng.

Về mặt lý thuyết thì ít nhất hydro có thể được sử dụng ở một lượng bằng mol so với xeton. Từ quan điểm về quá trình tách và thu hồi, tốt hơn là sử dụng ở lượng bằng mol hydro đến lượng mol gấp 10 lần, và tốt hơn nữa là ở lượng bằng mol hydro đến lượng mol gấp 5 lần so với xeton. Ví dụ, lượng cấp hydro trên mỗi đơn vị thời gian có thể được kiểm soát trong khoảng này so với lượng cấp xeton trên mỗi đơn vị thời gian. Khi sự chuyển hóa xeton được mong muốn ở mức 100% hoặc nhỏ hơn thì lượng hydro có thể được kiểm soát nhỏ hơn lượng bằng mol tính theo xeton. Theo sáng chế, hydro phản ứng với nguyên tử oxy trong xeton để tạo thành nước, và nước được sinh ra có thể được thu hồi từ cửa xả của bình phản ứng. Lượng dư hydro so với xeton về cơ bản không được dùng miễn là các phản ứng phụ không mong muốn xảy ra.

Khí hydro nhìn chung được cấp vào bình phản ứng liên tục, nhưng các phương pháp cấp không bị giới hạn cụ thể. Theo một phương án, khí hydro có

thể được cấp gián đoạn sao cho hydro được cấp lúc bắt đầu phản ứng và việc cấp ngừng lại trong quá trình phản ứng và được bắt đầu lại sau một thời gian quy định. Trong trường hợp phản ứng pha lỏng, khí hydro có thể được cấp trong khi được hòa tan trong dung môi. Trong quy trình tái chế, khí hydro được thu hồi từ phần đỉnh tháp cùng với các phần cất có điểm sôi thấp có thể được tách ra và được cấp lại. Áp suất hydro được cấp thường là bằng với áp suất trong bình phản ứng, nhưng có thể được điều chỉnh thích hợp phụ thuộc vào các phương pháp cấp hydro.

Khi nước được sử dụng trong các quy trình sản xuất olefin theo sáng chế, xeton và nước được đưa vào bình phản ứng được nạp chất xúc tác quá trình hydro hóa và chất axit dạng rắn sao cho tỷ lệ mol của nước/xeton nằm trong khoảng từ 0,01 đến 1,0, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,02 đến 0,9, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,05 đến 0,8. Ví dụ, nước có thể được cấp ở tỷ lệ mol này trên mỗi đơn vị thời gian tương ứng với lượng cấp xeton trên mỗi đơn vị thời gian. Tỷ lệ mol này bảo đảm rằng độ chọn lọc olefin được cải thiện bởi nước mà không làm giảm hoạt tính của chất xúc tác axit.

Theo một phương án thực hiện sáng chế, phản ứng có thể được thực hiện trong hệ thống phản ứng được pha loãng bằng cách cấp dung môi hoặc khí mà tro đổi với các chất xúc tác và các nguyên liệu khởi đầu (xeton và hydro, hoặc xeton, hydro và nước).

Trong các quy trình sản xuất olefin theo sáng chế, phản ứng có thể được thực hiện bằng phương pháp bất kỳ dưới bất kỳ điều kiện nào mà không bị giới hạn. Các điều kiện và các phương pháp lấy làm ví dụ được mô tả dưới đây.

Sự tiếp xúc giữa các nguyên liệu khởi đầu, tức là, xeton và hydro, và việc cấp nước có thể diễn ra trong dòng đối lưu khí-lỏng hoặc dòng đồng lưu khí-lỏng. Các hướng của chất lỏng và khí không bị giới hạn. Các hướng này có thể là chất lỏng hướng xuống dưới/chất khí hướng lên trên, chất lỏng hướng lên trên/chất khí hướng xuống dưới, chất khí hướng lên trên/chất lỏng hướng lên

trên, hoặc chất khí hướng xuống dưới/chất lỏng hướng xuống dưới.

Nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 50 đến 300°C, tốt hơn là trong khoảng từ 150 đến 250°C, và tốt hơn nữa là trong khoảng từ 150 đến 200°C. Áp suất phản ứng tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 500atm, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 100atm.

Các chất axit dạng rắn

Các ví dụ về các chất axit dạng rắn bao gồm các axit rắn thông thường như các oxit kim loại bao gồm zeolit, oxit silic, nhôm oxit, oxit silic nhôm, nhôm oxit γ , oxit titan, kẽm oxit và oxit zirconi. Trong các chất này, zeolit là tốt hơn.

Zeolit thích hợp được chọn phụ thuộc vào đường kính phân tử của rượu mà được dự tính làm chất trung gian trong phản ứng và olefin muốn thu được.

Cụ thể là zeolit có lỗ rỗng của vòng oxy có từ mười đến mười hai cạnh là tốt hơn. Các ví dụ về zeolit có lỗ rỗng của vòng oxy có từ mười đến mười hai cạnh bao gồm feronatrit, heulandit, ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, NU-87, theta-1, weinbergerit, zeolit loại X, zeolit loại Y, zeolit loại USY, mocdenit, mocdenit đã khử phèn, β -zeolit, MCM-22, MCM-36 và MCM-56. Trong các loại này, β -zeolit là tốt hơn.

Trong zeolit, tỷ lệ thành phần giữa silic và nhôm (silic/nhôm) tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2/1 đến 200/1, và xét trên quan điểm về hoạt tính và độ bền nhiệt, đặc biệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5/1 đến 100/1. Ngoài ra, các zeolit được thể đồng hình mà trong đó nhôm trong kết cấu zeolit được thế với kim loại khác như có thể sử dụng Ga, Ti, Fe, Mn hoặc B. Ngoài ra, các zeolit đã thay đổi ion kim loại có thể được sử dụng.

Hình dạng của các chất axit dạng rắn không bị giới hạn cụ thể và các chất axit dạng rắn có thể ở dạng hình cầu, cột hình trụ, vật liệu đúc ép hoặc các hạt đã được nghiền. Kích cỡ của các hạt các chất axit dạng rắn không bị giới hạn

cụ thể. Thông thường, đường kính hạt có thể dao động trong khoảng từ 0,01 đến 100mm phụ thuộc vào kích cỡ của bình phản ứng.

Các chất axit dạng rắn có thể được sử dụng đơn lẻ hoặc kết hợp hai hoặc nhiều loại với nhau.

Các chất xúc tác hydro hóa chứa Cu

Chất xúc tác hydro hóa chứa Cu có thể chứa đồng ở dạng nguyên tố kim loại hoặc hợp chất kim loại. Các ví dụ về các hợp chất kim loại bao gồm các oxit kim loại như CuO và Cu₂O; và các clorua kim loại như CuCl₂. Các chất xúc tác có thể được mang trên các chất mang.

Tốt hơn là các chất xúc tác hydro hóa chứa Cu bao gồm thêm ít nhất một nguyên tố thuộc nhóm IIIA, nhóm IIB và nhóm VIB. Các nguyên tố nhóm IIIA được ưu tiên bao gồm Al và In; các nguyên tố nhóm IIB được ưu tiên bao gồm Zn; và các nguyên tố nhóm VIB được ưu tiên bao gồm Cr và Mo. Các ví dụ về các chất xúc tác hydro hóa như vậy bao gồm các chất xúc tác chứa đồng như các chất xúc tác crom đồng, các chất xúc tác đồng Raney và các chất xúc tác đồng kẽm.

Có xu hướng thu được hoạt tính và độ chọn lọc olefin cao hơn bằng cách sử dụng các chất xúc tác hydro hóa chứa Cu mà chứa các muối kim loại như PbSO₄, FeCl₂ và SnCl₂; các kim loại kiềm như K và Na, và các muối kim loại kiềm; và BaSO₄.

Các chất xúc tác hydro hóa chứa Cu có bán sẵn bao gồm CuO-ZnO-Al₂O₃ và CuO-Cr₂O₃-BaO.

Hình dạng của các chất xúc tác hydro hóa không bị giới hạn cụ thể, và các chất xúc tác hydro hóa có thể ở dạng hình cầu, cột hình trụ, vật liệu đúc ép hoặc các hạt đã được nghiền. Kích cỡ các hạt của các chất xúc tác hydro hóa không bị giới hạn cụ thể. Thông thường thì đường kính hạt có thể dao động trong khoảng từ 0,01 đến 100mm phụ thuộc vào kích cỡ của bình phản ứng.

Sử dụng các chất xúc tác hydro hóa và các chất axit dạng rắn

Trong các quy trình sản xuất olefin theo sáng chế, xeton, hydro và nước (tùy ý) được đưa vào bình phản ứng được nạp chất xúc tác hydro hóa và chất axit dạng rắn và xeton được cho phản ứng với hydro. Tổng lượng chất xúc tác hydro hóa và chất axit dạng rắn trong bình phản ứng (sau đây còn gọi là lượng chất xúc tác) không bị giới hạn cụ thể. Theo một phương án thì phản ứng được thực hiện trong thiết bị lưu động có đệm cố định được trang bị bình phản ứng tầng cố định, lượng chất xúc tác có thể bằng lượng đưa vào (trọng lượng) của xeton nguyên liệu mỗi giờ chia cho lượng chất xúc tác (trọng lượng), tức là, vận tốc trong không gian mỗi giờ tính theo trọng lượng (WHSV) tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 200/giờ, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,2 đến 100/giờ.

Tỷ lệ trọng lượng của chất axit dạng rắn và chất xúc tác hydro hóa không bị giới hạn cụ thể, tuy nhiên tỷ lệ trọng lượng chất axit dạng rắn:chất xúc tác hydro hóa thường nằm trong khoảng từ 1:0,01 đến 1:100, và tốt hơn là trong khoảng từ 1:0,05 đến 1:50. Một lượng dư nhỏ chất axit dạng rắn dẫn đến phản ứng khử nước không đủ và hiệu suất olefin thấp, gây ra các thiệt hại về kinh tế. Một lượng dư lớn chất axit dạng rắn cũng là lãng phí bởi vì sự chuyển hóa xeton sẽ bị giảm đi.

Khi nước được sử dụng trong các quy trình theo sáng chế thì chất xúc tác hydro hóa và chất axit dạng rắn tốt hơn là được khử nước bằng các phương pháp đã biết để kiểm soát chặt chẽ hàm lượng nước trong bình phản ứng. Trong trường hợp là bình phản ứng tầng cố định thì chất xúc tác hydro hóa và chất axit dạng rắn nạp trong đó có thể được khử nước bằng cách giữ nhiệt độ ở 300°C hoặc cao hơn trong ít nhất 10 phút trong khi cho khí trơ (ví dụ, khí nitơ hoặc heli) qua bình phản ứng. Để phát huy hoạt tính của chất xúc tác hydro hóa, sau xử lý khử nước có thể là xử lý dưới dòng hydro.

Trong trường hợp hoạt tính chất xúc tác giảm đi sau một thời gian phản

ứng thì chất xúc tác hydro hóa và chất axit dạng rắn có thể được tái chế bằng các phương pháp đã biết để phục hồi hoạt tính.

Theo sáng chế, chất xúc tác hydro hóa và chất axit dạng rắn có thể được sử dụng theo bất kỳ cách thức nào mà không bị giới hạn. Chất xúc tác hydro hóa và chất axit dạng rắn có thể được trộn cơ học trên hạt chất xúc tác với kích cỡ centimét. Ngoài ra, các chất xúc tác có thể được nghiền mịn thành bột và được trộn lẫn với nhau, và hỗn hợp này có thể được tạo thành các hạt chất xúc tác với kích cỡ centimét. Ngoài ra, chất xúc tác hydro hóa có thể được mang trên chất axit dạng rắn đóng vai trò là chất mang hoặc chất axit dạng rắn có thể được mang trên chất xúc tác hydro hóa đóng vai trò là chất mang.

Trong một phương án ưu tiên cụ thể, chất xúc tác hydro hóa chứa Cu và zeolit là chất axit dạng rắn được sử dụng. Chất xúc tác hydro hóa chứa Cu có thể được mang trên zeolit. Các chất xúc tác được mang này có thể được điều chế bằng cách ngâm zeolit trong dung dịch muối đồng chứa nước như đồng nitrat và nung zeolit. Ngoài ra, đồng có thể được gắn với phối tử phân tử hữu cơ để tan được trong các dung môi hữu cơ, và zeolit có thể được ngâm trong dung dịch của phức chất chứa đồng và phối tử trong dung môi hữu cơ và sau đó được nung. Tận dụng đặc điểm là một vài trong số các phức chất bay hơi trong môi trường chân không, các phức chất như vậy có thể được mang trên zeolit bằng cách cho kết tủa hoặc tương tự. Ngoài ra, phương pháp cùng lắng có thể diễn ra mà trong đó zeolit thu được từ muối kim loại tương ứng với sự có mặt của muối đồng với vai trò làm chất xúc tác hydro hóa và nhờ đó sự tổng hợp chất mang và việc mang chất xúc tác hydro hóa được thực hiện đồng thời.

Các chất mang khác cho các chất xúc tác hydro hóa bao gồm oxit silica, nhôm oxit, nhôm oxit silic, oxit titan, oxit magie, oxit magie silic, oxit ziricon, kẽm oxit, cacbon (than hoạt tính), đất sét đã axit hóa và đất diatomit. Theo một phương án ưu tiên, ít nhất một chất mang được chọn trong oxit silic, nhôm oxit, nhôm oxit silic, oxit titan, oxit magie, oxit magie silic, oxit ziricon, kẽm oxit và

cacbon (than hoạt tính). Một số trong số các chất mang này đóng vai trò là các chất axit dạng rắn. Khi các chất mang như vậy được sử dụng thì các chất xúc tác hydro hóa được mang trên các chất axit dạng rắn ở dạng chất mang.

Các ví dụ về các bình phản ứng được sử dụng theo sáng chế bao gồm các bình phản ứng tầng cố định và các bình phản ứng kiểu tầng sôi. Các bình phản ứng tầng cố định là tốt hơn xét trên quan điểm về việc ngăn sự ăn mòn hoặc giảm kích cỡ hạt chất xúc tác.

Theo sáng chế, các chất xúc tác hydro hóa và các chất axit dạng rắn có thể được nạp vào bình phản ứng bằng bất kỳ một phương pháp nào mà không bị giới hạn. Tuy nhiên trong trường hợp các bình phản ứng tầng cố định thì cách thức nạp chất xúc tác hydro hóa và chất axit dạng rắn có thể ảnh hưởng lớn tới các kết quả phản ứng. Như được mô tả trên đây, phản ứng hydro hóa và phản ứng khử nước có thể xảy ra theo trình tự theo sáng chế. Theo đó, các chất xúc tác tốt hơn là được nạp theo trình tự thích hợp của các phản ứng để xúc tác các phản ứng hiệu quả và ngăn các phản ứng phụ không mong muốn.

Cụ thể là việc tăng áp suất hydro hoặc nhiệt độ phản ứng để đẩy nhanh tốc độ phản ứng thường kéo theo các phản ứng phụ không mong muốn mà không thể quan sát thấy trong trường hợp áp suất hydro thấp hoặc nhiệt độ phản ứng thấp. Trong các trường hợp như vậy, các kết quả phản ứng có thể bị ảnh hưởng đáng kể bởi cách thức nạp chất xúc tác.

Theo đó, các chất xúc tác có thể được nạp theo một trình tự thích hợp của các phản ứng, hoặc chất xúc tác hydro hóa và chất axit dạng rắn có thể được trộn theo một tỷ lệ trộn được phân loại. Ví dụ, chất xúc tác hydro hóa và chất axit dạng rắn có thể được nạp trong bình phản ứng theo cách thức mà: (1) chất xúc tác hydro hóa và chất axit dạng rắn được trộn lẫn với nhau và được nạp trong bình phản ứng; (2) chất xúc tác hydro hóa tạo thành lớp ở phía thượng lưu (phía cửa nạp) của bình phản ứng và chất axit dạng rắn tạo thành lớp ở phía hạ lưu (phía cửa xả) của bình phản ứng; (3) chất axit dạng rắn mang chất xúc tác

hydro hóa được nạp; (4) chất xúc tác hydro hóa tạo thành lớp ở phía thượng lưu (phía cửa nạp), và chất axit dạng rắn và chất xúc tác hydro hóa tạo thành lớp ở phía hạ lưu (phía cửa xả); (5) chất xúc tác hydro hóa tạo thành lớp ở phía thượng lưu (phía cửa nạp) và chất axit dạng rắn mang chất xúc tác hydro hóa tạo thành lớp ở phía hạ lưu (phía cửa xả); (6) chất xúc tác hydro hóa và chất axit dạng rắn tạo thành lớp ở phía thượng lưu (phía cửa nạp) và chất axit dạng rắn tạo thành lớp ở phía hạ lưu (phía cửa xả); hoặc (7) chất axit dạng rắn mang chất xúc tác hydro hóa tạo thành lớp ở phía thượng lưu (phía cửa nạp) và chất axit dạng rắn tạo thành lớp ở phía hạ lưu (phía cửa xả). Trong bản mô tả này, thuật ngữ phía thượng lưu nghĩa là phía cửa nạp của bình phản ứng, theo cách khác thuật ngữ này chỉ dẫn rằng các nguyên liệu được dẫn qua lớp này ở nửa đầu của phản ứng. Thuật ngữ phía hạ lưu nghĩa là phía cửa xả của bình phản ứng, theo cách khác thì thuật ngữ này chỉ dẫn rằng các nguyên liệu, các chất trung gian và các sản phẩm phản ứng được dẫn qua lớp này ở nửa sau của phản ứng.

Để duy trì sản lượng sản xuất olefin, hai hoặc ba bình phản ứng có thể được bố trí song song để tham gia vào hệ thống quay vòng trong đó chất xúc tác trong một bình phản ứng được tái chế trong khi phản ứng tiếp tục được thực hiện trong một hoặc hai bình phản ứng còn lại. Khi quy trình này liên quan đến ba bình phản ứng thì hai trong ba bình phản ứng này có thể được nối thành chuỗi để ổn định sản lượng sản xuất. Khi phản ứng được thực hiện trong hệ thống phản ứng kiểu tầng sôi hoặc trong hệ thống phản ứng tầng di động, một phần hoặc toàn bộ các chất xúc tác có thể được thu hồi từ bình phản ứng này một cách liên tục hoặc không liên tục trong khi một lượng tương ứng các chất xúc tác mới được bổ sung vào để duy trì hoạt động ở mức không đổi.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn nhờ các ví dụ dưới đây mà không giới hạn phạm vi của sáng chế.

Ví dụ 1

Thiết bị phản ứng tầng cố định được sử dụng được trang bị máy bơm tiếp liệu áp suất cao, máy điều chỉnh lưu lượng hydro ở áp suất cao, máy điều chỉnh lưu lượng nitơ ở áp suất cao, lò điện, bình phản ứng có bộ phận nạp chất xúc tác, và van đối áp. Phản ứng dòng xuống pha lỏng được điều áp được thực hiện trong thiết bị phản ứng.

Bình phản ứng là bình phản ứng SUS 316 có đường kính trong 1cm. Từ cửa xả của bình phản ứng, 1,0g bột chất xúc tác đồng/kẽm (Shift Max 210 do Sud-Chemie AG sản xuất, chứa 32-35% khối lượng đồng, 35-40% khối lượng kẽm và 6-7% khối lượng nhôm, được phân loại 250-500 μ m) được nạp để tạo thành lớp xúc tác ở phía thượng lưu. Bông thạch anh làm chất tách giữa các lớp chất xúc tác được nạp. Sau đó, 1,0g β -zeolit (do JGC Catalysts and Chemicals Ltd. sản xuất, được nén ở 20MPa và được phân loại 250-500 μ m) được nạp để tạo thành lớp xúc tác ở phía hạ lưu.

Áp suất được tăng đến 2,5MPa bằng hydro, và xử lý khử được thực hiện bằng cách tiếp liệu hydro mức 20ml/phút từ cửa nạp bình phản ứng ở 200°C trong 3 giờ. Dưới dòng hydro mức 20ml/phút, nhiệt độ sau đó được giảm xuống 175°C và axeton được dẫn qua cửa nạp bình phản ứng ở mức 0,75g/giờ.

Nitơ được tiếp liệu ở mức 50ml/phút giữa cửa xả bình phản ứng và van đối áp bằng máy điều chỉnh lưu lượng nitơ ở áp suất cao. Sắc ký khí (GC) được bố trí ở vùng hạ lưu từ van đối áp, và các sản phẩm được định lượng theo dòng.

Các kết quả phản ứng được thể hiện trong Bảng 1.

Bảng 1

	Nhiệt độ phản ứng	Chuyển hóa axeton (%)	Độ chọn lọc (%) / dựa trên axeton			
			Propylen	Isopropanol	Điisopropanol	Propan
Ví dụ 1	175°C	97,1	91,8	3,0	2,6	1,5
						1,1
						Các chất khác

Ví dụ 2

Thiết bị phản ứng tầng cố định được sử dụng được trang bị máy bơm tiếp liệu áp suất cao, máy điều chỉnh lưu lượng hydro ở áp suất cao, máy điều chỉnh lưu lượng nitơ ở áp suất cao, lò điện, bình phản ứng có bộ phận nạp chất xúc tác, và van đối áp. Phản ứng dòng xuống pha lỏng được điều áp được thực hiện trong thiết bị phản ứng.

Bình phản ứng là bình phản ứng SUS 316 có đường kính trong 1cm. Từ cửa xả của bình phản ứng, hỗn hợp chất xúc tác được nạp để tạo thành lớp chất xúc tác trong đó hỗn hợp chất xúc tác đã được điều chế bằng cách trộn đủ 0,3g bột chất xúc tác đồng/kẽm (Shift Max 210 do Sud-Chemie AG sản xuất, chứa 32-35% khối lượng đồng, 35-40% khối lượng kẽm và 6-7% khối lượng nhôm, được phân loại 250-500 μ m) và 0,6g β -zeolit (do JGC Catalysts and Chemicals Ltd. sản xuất, được nén ở 20MPa và được phân loại 250-500 μ m).

Áp suất được tăng đến 3,0MPa bằng hydro, và axeton được dẫn qua ở mức 0,30g/giờ từ cửa nạp bình phản ứng ở 180°C dưới dòng hydro ở mức 12ml/phút.

Nitơ được tiếp liệu ở mức 50ml/phút giữa cửa xả của bình phản ứng và van đối áp bằng máy điều chỉnh lưu lượng nitơ ở áp suất cao. Sắc ký khí được bố trí ở vùng hạ lưu từ van đối áp, và các sản phẩm được định lượng theo dòng.

Các kết quả phản ứng được thể hiện trong Bảng 2.

Bảng 2

	Nhiệt độ phản ứng	Tỷ lệ mol hydro/ axeton	Chuyển hóa axeton (%)	Độ chọn lọc (%)/axeton		Độ chọn lọc (%)/(axeton-IPA-DIPE)			
				IPA	DIPE	Propylen	Propan	Đime propylen	Chất khác
Ví dụ 2	180°C	6	90,1	1,6	0,0	67,7	29,4	2,9	0,0

IPA = rượu isopropyl

DIPE = ete diisopropy

Ví dụ 3

Thiết bị phản ứng tầng cố định được sử dụng được trang bị máy bơm tiếp liệu áp suất cao, máy điều chỉnh lưu lượng hydro ở áp suất cao, máy điều chỉnh lưu lượng nitơ ở áp suất cao, lò điện, bình phản ứng có bộ phận nạp chất xúc tác, và van đổi áp. Phản ứng dòng xuống pha lỏng được điều áp được thực hiện trong thiết bị phản ứng.

Bình phản ứng là bình phản ứng SUS 316 có đường kính trong 1cm. Từ cửa xả của bình phản ứng, 1,0g bột xúc tác đồng/kẽm (Shift Max 210 do Sud-Chemie AG sản xuất, chứa 32-35% khối lượng đồng, 35-40% khối lượng kẽm và 6-7% khối lượng nhôm, được phân loại 250-500 μ m) ở dạng chất xúc tác hydro hóa được nạp để tạo thành lớp chất xúc tác ở phía thượng lưu. Bông thạch anh làm chất tách giữa các lớp chất xúc tác được nạp. Sau đó, 1,0g β -zeolit (do JGC Catalysts and Chemicals Ltd. sản xuất, được nén ở 20MPa và được phân loại 250-500 μ m) ở dạng chất axit dạng rắn được nạp để tạo thành lớp chất xúc tác ở phía hạ lưu.

Áp suất được tăng đến 2,5MPa với hydro, và xử lý khử được thực hiện bằng cách tiếp liệu hydro mức 20ml/phút từ cửa nạp bình phản ứng ở 200°C trong 3 giờ. Dưới dòng hydro mức 20ml/phút, nhiệt độ sau đó được giảm xuống 180°C. Từ cửa nạp bình phản ứng, axeton được dẫn qua mức 0,60g/giờ và nước ở mức 0,019g/giờ, nhờ đó tỷ lệ mol nước/axeton là 0,1.

Nitơ được nạp vào mức 50ml/phút giữa cửa xả bình phản ứng và van đổi áp bằng máy điều chỉnh lưu lượng nitơ ở áp suất cao. Sắc ký khí được bố trí ở vùng hạ lưu từ van đổi áp, và các sản phẩm được định lượng theo dòng. Các kết quả phản ứng được thể hiện trong Bảng 3.

Ví dụ 4

Các quy trình trong ví dụ 3 được lặp lại, ngoại trừ là nước được dẫn qua ở mức 0,056g/giờ, nhờ đó tỷ lệ mol nước/axeton là 0,3. Các kết quả phản ứng

được thể hiện trong Bảng 3.

Ví dụ 5

Các quy trình trong ví dụ 3 được lặp lại, ngoại trừ là nước được dẫn qua ở mức 0,074g/giờ, nhờ đó tỷ lệ mol nước/axeton là 0,4. Các kết quả phản ứng được thể hiện trong Bảng 3.

Ví dụ 6

Các quy trình trong ví dụ 3 được lặp lại, ngoại trừ là nước được dẫn qua ở mức 0,186g/giờ, nhờ đó tỷ lệ mol nước/axeton là 1,0. Các kết quả phản ứng được thể hiện trong Bảng 3.

Ví dụ 7

Các quy trình trong ví dụ 3 được lặp lại, ngoại trừ là axeton được dẫn qua ở mức 0,60g/giờ từ cửa nạp của bình phản ứng và nước không được dẫn qua. Các kết quả phản ứng được thể hiện trong Bảng 3.

Bảng 3

	Tỷ lệ mol nước/axeton	Chuyển hóa axeton (%)	Độ chọn lọc (%) / axeton		Độ chọn lọc (%) / (axeton-IPA-DIPE)			
			IPA	DIPE	Propylen	Propan	Đime propylen	Chất khác
Ví dụ 3	0,1	98,6	6,2	1,0	98,0	0,8	0,7	0,5
Ví dụ 4	0,3	98,5	6,6	1,2	98,6	0,6	0,6	0,2
Ví dụ 5	0,4	98,4	8,9	1,1	98,7	0,6	0,6	0,1
Ví dụ 6	1,0	98,4	24,0	3,0	99,0	0,5	0,4	0,1
Ví dụ 7	0,0	98,0	4,4	1,0	97,0	0,8	1,2	1,0

IPA = rượu isopropyl

DIPE = ete diisopropyl

Trong các bảng nêu trên, “độ chọn lọc (%) / axeton” chỉ dẫn rằng các chuyển hóa axeton (các phần trăm mol) thành các sản phẩm tương ứng với lượng axeton nguyên liệu thô, và “độ chọn lọc (%) / (axeton-IPA-DIPE)” chỉ dẫn rằng các chuyển hóa axeton (các phần trăm mol) thành các sản phẩm tương ứng với lượng axeton nguyên liệu thô sau khi khử của các chuyển hóa axeton thành IPA và DIPE đã được sản xuất. Ở đây, IPA và DIPE là các chất trung gian trong chuỗi các phản ứng hydro hóa và khử nước.

Các kết quả trong Bảng 3 thể hiện rằng nước ngăn chặn sự tạo thành các sản phẩm phụ không mong muốn như các dime propylen, và propylen có thể được sản xuất với độ chọn lọc cao bằng việc đưa vào nước.

Ví dụ 8

Sản xuất rượu isopropyl và axeton

Rượu isopropyl được sản xuất bằng cách sử dụng vi khuẩn *Escherichia coli* tạo ra rượu isopropyl (chủng *Escherichia coli* pGAP-Iaaa/B) được mô tả trong ví dụ 4 của công bố đơn quốc tế số WO 2009/008377. Ở đây, thiết bị sản xuất 10 được minh họa trong Fig.1 của công bố đơn quốc tế số WO 2009/008377 được sử dụng. Bình nuôi cấy, bình lọc, ống phun, ống nối và ống xả đều được làm bằng thủy tinh. Bình nuôi cấy và bình lọc có dung tích 3L. Bình lọc chứa 1,8L nước ở dạng chất lỏng đã lọc (nước đã lọc). Nước đã lọc được làm mát đến 10°C.

Ống thải được nối với bình nuôi cấy, và sự gia tăng chất lỏng nuôi cấy do việc nạp các loại đường hoặc các chất trung hòa được điều chỉnh bằng cách xả chất lỏng nuôi cấy từ bể nuôi cấy một cách thích hợp.

Chủng pGAP-Iaaa/B được cấy vào 100mL bình đáy rộng chứa 25mL LB Broth, chất lỏng nuôi cấy Miller (Difco 244620) chứa 50µg/mL ampicilin, và được khuấy 120 vòng trên phút và ở nhiệt độ nuôi cấy 35°C để nuôi cấy sơ bộ qua đêm. Toàn bộ lượng chất lỏng nuôi cấy được chuyển tới bình nuôi cấy 3L

(thùng lên men BMS-PI do ABLE & Biott Co., Ltd. sản xuất) mà chứa 1475g môi trường nuôi cấy có hợp phần dưới đây. Chất lỏng nuôi cấy được cấy trong sự sục khí ở mức 1,5L/phút dưới áp suất không khí, tốc độ khuấy 550 vòng trên phút, nhiệt độ nuôi cấy 35°C và độ pH 7,0 (được điều chỉnh với dung dịch NH_3 chứa nước). Dung dịch glucoza 45% trọng lượng/trọng lượng chứa nước được bổ sung ở mức 7,5g/L/giờ trong 8 giờ từ khi bắt đầu nuôi cấy. Sau đó, dung dịch glucoza 45% trọng lượng/trọng lượng chứa nước được bổ sung ở mức 15 g/L/giờ. Nước đã lọc sau 130 giờ sau khi bắt đầu nuôi cấy được phân tích bằng sắc ký khí GC và được quan sát là có chứa 1,6% trọng lượng axeton và 5,6% trọng lượng rượu isopropyl.

Hợp phần môi trường nuôi cấy

Rượu ngô (NIHON SHOKUJIN KAKO CO., LTD.): 20g/L

$\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 0,09g/L

K_2HPO_4 : 2g/L

KH_2PO_4 : 2g/L

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 2 g/L

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 2g/L

ADEKA NOL LG126 (ADEKA CORPORATION): 0,6g/L

Nước: cân bằng

Sản xuất propylen

Dung dịch chứa nước chứa rượu isopropyl và axeton (nước đã lọc sau 130 giờ từ khi bắt đầu nuôi cấy) được chưng cất để cô rượu isopropyl và axeton.

Cụ thể là 1947,0g dung dịch chứa nước được dẫn qua 500ml/giờ qua cột được nạp 240mL nhựa trao đổi cation (AMBERLYST 31WET do ORGANO CORPORATION sản xuất), theo đó khử amoniac dư. Chất lỏng đã xử lý được chưng cất ở áp suất thường để tách các phần cất có điểm sôi từ 53 đến 81,6°C.

Sắc ký khí thể hiện là các phân cắt chứa 22,6% trọng lượng axeton, 58,7% trọng lượng rượu isopropyl và sự cân bằng của nước.

Các phân cắt được cho tham gia phản ứng dòng xuống pha lỏng được điều áp sử dụng thiết bị phản ứng tầng cố định mà được trang bị máy bơm tiếp liệu áp suất cao, máy điều chỉnh lưu lượng hydro ở áp suất cao, máy điều chỉnh lưu lượng nitơ ở áp suất cao, lò điện, bình phản ứng có bộ phận nạp chất xúc tác, và van đối áp.

Bình phản ứng là bình phản ứng SUS 316 có đường kính trong 1cm. Từ cửa xả của bình phản ứng, 0,5g bột xúc tác đồng/kẽm (Shift Max 210 do Sud-Chemie AG sản xuất, chứa 32-35% khối lượng đồng, 35-40% khối lượng kẽm và 6-7% khối lượng nhôm, được phân loại 250-500 μ m) được nạp để tạo thành lớp chất xúc tác ở phía thượng lưu. Bông thạch anh làm chất tách giữa các lớp chất xúc tác được nạp. Sau đó, 1,5g β -zeolit (do JGC Catalysts and Chemicals Ltd. sản xuất, được nén ở 20MPa và được phân loại 250-500 μ m) được nạp để tạo thành lớp chất xúc tác ở phía hạ lưu.

Áp suất được tăng đến 2,5MPa bằng hydro, và xử lý khử được thực hiện bằng cách tiếp liệu hydro mức 20ml/phút từ cửa nạp của bình phản ứng ở 200°C trong 3 giờ. Dưới dòng hydro mức 20ml/phút, nhiệt độ sau đó được giảm xuống 180°C và các phân cắt được dẫn qua từ cửa nạp của bình phản ứng ở mức 0,60g/giờ.

Nitơ được tiếp liệu ở mức 200ml/phút giữa cửa xả bình phản ứng và van đối áp bằng máy điều chỉnh lưu lượng nitơ ở áp suất cao. Ống tách khí-lỏng được bố trí ngay ở hạ lưu của van đối áp. Thành phần khí và thành phần chất lỏng được phân tích bằng sắc ký khí để định lượng các sản phẩm. Các kết quả phản ứng được thể hiện trong Bảng 4.

Bảng 4

Thời gian phản ứng (h)	Tỷ lệ cặn/(axeton+IPA)			Độ chọn lọc của các sản phẩm (%)/(axeton-IPA-DIPE)			
	Axeton (%)	IPA (%)	DIPE (%)	Propylen	Propan	Đime propylen	Chất khác
235	0,6	1,5	0,2	99,0	0,4	0,5	0,1

IPA = rượu isopropyl

DIPE = ete diisopropyl

Khả năng ứng dụng trong công nghiệp

Trong các quy trình công nghiệp và thực tiễn theo sáng chế, xeton và hydro được cho phản ứng trực tiếp trong một bước phản ứng đơn để sản xuất olefin với độ chọn lọc cao. Bằng quy trình này, có thể thu được propylen một cách trực tiếp từ axeton xuất hiện trong sản xuất phenol nhờ quy trình cumen.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất olefin bao gồm bước cho xeton và hydro phản ứng ở nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 50 đến 300°C với sự có mặt của chất xúc tác hydro hóa chứa Cu và chất axit dạng rắn,

trong đó chất xúc tác hydro hóa chứa Cu còn chứa ít nhất một nguyên tố thuộc nhóm IIIA và nhóm IIB,

và chất axit dạng rắn là β -zeolit.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó phản ứng được thực hiện trong bình phản ứng tầng cố định, và chất xúc tác hydro hóa chứa Cu được nạp ở phía cửa nạp của bình phản ứng và chất axit dạng rắn được nạp ở phía cửa xả của bình phản ứng.

3. Quy trình theo điểm 1, trong đó xeton là axeton và olefin là propylen.

4. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này bao gồm bước cấp xeton, hydro và nước vào bình phản ứng đã được nạp chất xúc tác hydro hóa chứa Cu và chất axit dạng rắn và cho xeton phản ứng với hydro ở nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 50 đến 300°C, tỷ lệ mol của nước với xeton được cấp (nước/xeton) nằm trong khoảng từ 0,01 đến 1,0.

5. Quy trình theo điểm 1, trong đó xeton là axeton thu được với vi khuẩn sinh ra rượu isopropyl mà tạo ra rượu isopropyl và axeton từ nguyên liệu có nguồn gốc từ thực vật, và olefin là propylen.