



(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)



1-0024823

(51)⁷ C09K 15/08; B01J 31/10; C08G 61/12; (13) B
C08K 5/3437; B01J 31/02; C07D 215/06

(21) 1-2013-02946

(22) 15/12/2010

(62) 1-2010-03375

(30) 200910215840.9 30/12/2009 CN; 201010110589.2 12/02/2010 CN

(45) 25/08/2020 389

(43) 25/07/2011 280A

(73) Jiangsu Sinorgchem Technology Co., Ltd. (CN)

Room 212, No. 1 Yaocheng Avenue, Taizhou City, Jiangsu Province 225300,
P.R.China

(72) Chen, XinMin (CN).

(74) Công ty TNHH Sở hữu trí tuệ ALNGUYEN (ALNGUYEN IP CO.,LTD.)

(54) QUY TRÌNH ĐIỀU CHẾ CHẤT CHỐNG OXY HOÁ CAO SU RD

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình điều chế chất chống oxy hóa cao su RD sử dụng chất xúc tác axit rắn có nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh có cấu trúc mạng liên kết ngang và axit sulfonic thơm tự do được hấp phụ trong mạng này trong quá trình tổng hợp chất chống oxy hóa cao su RD và trong các phản ứng được xúc tác bằng axit mạnh khác.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình điều chế chất chống oxy hóa và sử dụng chất xúc tác, cụ thể là đề cập đến quy trình điều chế chất chống oxy hóa cao su RD và phương pháp sử dụng chất xúc tác axit rắn.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Chất chống thoái hóa cao su RD là chất chống oxy hóa cao su loại ketoamin ở dạng bột hoặc dạng tấm có màu vàng nhạt hoặc màu hổ phách. Chất chống oxy hóa cao su RD là hỗn hợp gồm các oligome 2,2,4-trimetyl-1,2-dihydroquinolin, bao gồm các dime, trime và tetrame. Chất chống oxy hóa cao su RD là một trong số các chất chống oxy hóa cao su phổ biến nhất trên thị trường thế giới.

Chất chống oxy hóa cao su RD được tổng hợp bằng phản ứng ngưng tụ có xúc tác axit sử dụng anilin và axeton làm nguyên liệu ban đầu ở nhiệt độ 130-140°C để tạo thành các monome, và polyme hóa các monome này để thu chất chống oxy hóa cao su RD là hỗn hợp các oligome. Cả quy trình một bước và quy trình hai bước đều được sử dụng để sản xuất chất chống oxy hóa cao su RD. Trong quy trình một bước, phản ứng ngưng tụ để tạo thành các monome và phản ứng polyme hóa các monome xảy ra đồng thời trong cùng một bước của quy trình, sau đó các chất phản ứng dư được loại ra khỏi hỗn hợp để thu được

thành phẩm; trong quy trình hai bước, trước tiên phản ứng ngưng tụ xảy ra tạo thành các monome, sau đó loại các chất phản ứng dư ra khỏi hỗn hợp phản ứng và polyme hóa các monome ở các điều kiện axit để tạo thành hỗn hợp oligome. Quy trình hai bước tiêu tốn thời gian và năng lượng hơn, nhưng đạt được hàm lượng oligome cao hơn trong sản phẩm; quy trình một bước đơn giản và tốn ít năng lượng hơn, nhưng tạo ra hàm lượng oligome thấp hơn trong sản phẩm.

Các chất xúc tác axit để sản xuất chất chống oxy hóa cao su RD được phân thành hai loại: chất xúc tác axit Brönsted (protonic acid) và chất xúc tác axit Lewis, và các chất xúc tác khác nhau được chọn cho sử dụng trong các phản ứng ngưng tụ và phản ứng polyme hóa, tương ứng, để đạt được các kết quả tốt. Tham khảo ấn phẩm “Analysis of the Technology for Synthesizing antioxidant RD”, Wang, Xiaoshu *et al.*, Tire Industry, Vol.25(12), các trang 711-715 (2005). Việc thu hồi chất xúc tác axit Brönsted và chất xúc tác axit Lewis là rất khó theo ấn phẩm này. Ví dụ, patent Nhật Bản số JP58-088363 bộc lộ phương pháp truyền thống để điều chế chất chống oxy hóa cao su RD bằng cách sử dụng axit clohydric làm chất xúc tác lỏng, và trong bước xử lý cuối, natri hydroxit được bổ sung vào để trung hòa axit clohydric và chất xúc tác không thể thu hồi được. Ngoài ra, axit clohydric, chất xúc tác truyền thống được sử dụng trong tổng hợp chất chống oxy hóa cao su RD, có các nhược điểm là tỷ lệ chuyển hóa anilin thấp, chất lượng sản phẩm kém, ô nhiễm môi trường nghiêm trọng, điều kiện sản xuất nghiêm ngặt và thời gian sản xuất dài.

Patent Mỹ số 4,514,570 bộc lộ quy trình điều chế các hợp chất 2,2,4-trimetyl-1,2-dihydroquinolin bằng cách cho axeton phản ứng với hợp chất anilin với sự có mặt của nhựa xúc tác trao đổi cation có cấu trúc mạng lớn dạng axit sulfonic có tính axit mạnh. Tuy nhiên, các điều kiện phản ứng đối với nhựa trao đổi cation có cấu trúc mạng không được tối ưu: nhiệt độ phản ứng là rất cao, thời gian phản ứng dài đến 48 giờ, đồng thời phản ứng phải tiến hành theo từng mẻ, và các chất ban đầu khác với các chất dùng để tạo thành chất chống oxy hóa cao su RD như nêu trong ví dụ. Năng lượng tiêu thụ trong phản ứng cao, và không thích hợp cho sản xuất công nghiệp.

Ấn phẩm “The Catalyst Sifting of Producing RD with Aniline and Axetone”, Qian, Qinghua *et al.*, Advances Sciences & Technology, Vol. 17(8), các trang 21-24 (2003), bộc lộ các chất xúc tác dùng cho phản ứng của anilin với axeton để sản xuất chất chống oxy hóa cao su RD, và nhựa trao đổi ion có tính axit mạnh có tỷ lệ chuyển hóa anilin tốt hơn so với các axit rắn khác. Tuy nhiên, nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh này có hàm lượng axit hữu hiệu thấp, kém chịu nhiệt và cần thời gian phản ứng dài khoảng trên 16 giờ. Ngoài ra, chất xúc tác này khó thu hồi được vì nó không bền, tiêu thụ nhiều, và do đó không thích hợp cho sản xuất công nghiệp.

Patent Nhật Bản số JP 55-40661 bộc lộ quy trình điều chế chất chống oxy hóa cao su RD bằng phản ứng ngưng tụ của anilin với axeton và sử dụng axit p-toluen sulfonic làm chất xúc tác. Mặc dù có hoạt tính cao, nhưng lượng chất xúc tác sử dụng lớn dẫn đến những khó khăn trong việc thu hồi chất xúc tác này.

Hơn nữa, quy trình này còn có các nhược điểm khác là hiệu suất thấp, giá thành sản xuất cao, khó kiểm soát việc tổng hợp các monome, thành phần của sản phẩm phức tạp và gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất chất xúc tác axit rắn có hoạt tính xúc tác cao. Chất xúc tác axit rắn theo sáng chế là nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh có mạng liên kết ngang và các axit sulfonic thơm tự do hấp phụ trong mạng này. Nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh được trộn với các axit sulfonic thơm. Tốt hơn, nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh được tạo ra trên cơ sở styren hoặc axit acrylic (este) hoặc cả hai, có liên kết ngang là divinyl benzen, và chứa các nhóm axit sulfonic làm nhóm axit mạnh.

Sáng chế còn đề xuất quy trình điều chế chất xúc tác axit rắn bằng cách khuấy nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh và các axit sulfonic thơm trong dung dịch axit clohydric để tạo thành hỗn hợp, để yên hỗn hợp trong một thời gian, tách chất rắn ra khỏi hỗn hợp, và làm khô chất rắn để thu được chất xúc tác axit rắn.

Sáng chế cũng đề xuất phương pháp sử dụng chất xúc tác axit rắn trong phản ứng để sản xuất chất chống oxy hóa cao su RD.

Sáng chế còn đề xuất quy trình điều chế chất chống oxy hóa cao su RD để thực hiện với tỷ lệ chuyển hóa cao. Chất chống oxy hóa cao su RD này được điều chế bằng cách nạp anilin hoặc các dẫn xuất của nó vào tháp phản ứng từ

đỉnh tháp, nạp khí axeton hoặc các dẫn xuất của nó vào tháp từ đáy tháp, cho anilin hoặc các dẫn xuất của nó phản ứng với axeton hoặc các dẫn xuất của nó để tạo thành hỗn hợp phản ứng ở các điều kiện thích hợp trong tháp, qua đỉnh tháp thu hồi axeton hoặc các dẫn xuất dư của nó và nước sinh ra trong hỗn hợp phản ứng trong quá trình phản ứng, và gom hỗn hợp phản ứng bằng thiết bị thu gom đặt ở đáy tháp. Tháp này có các tầng phản ứng chứa các chất xúc tác axit rắn theo sáng chế.

Trong tháp phản ứng, phản ứng ngưng tụ của anilin hoặc dẫn xuất của nó với axeton hoặc dẫn xuất của nó để tạo ra các monome 2,2,4-trimetyl-1,2-dihydroquinolin và phản ứng polyme hóa các monome để thu được chất chống oxy hóa cao su RD có thể xảy ra đồng thời với sự có mặt của các tầng phản ứng chứa chất xúc tác axit rắn. Theo cách khác, phản ứng ngưng tụ của anilin hoặc dẫn xuất của nó với axeton hoặc dẫn xuất của nó để thu các monome 2,2,4-trimetyl-1,2-dihydroquinolin diễn ra trong tháp ở áp suất khí quyển mà không có phản ứng polyme hóa, và các monome được chưng cất từ hỗn hợp phản ứng và được polyme hóa thành các dime hoặc các oligome khác với độ tinh khiết cao trong bình phản ứng mà không phải trong tháp phản ứng. Quy trình theo sáng chế có thể được tiến hành như một quy trình theo mẻ hoặc quy trình liên tục.

Chất xúc tác axit rắn được tổng hợp theo sáng chế có hoạt tính xúc tác axit được cải thiện đáng kể. Khi được dùng cho phản ứng tổng hợp chất chống oxy hóa cao su RD, chất xúc tác axit rắn tổng hợp làm tăng tính lựa chọn đối với

các monome của chất chống oxy hóa cao su RD, giảm sự tạo thành các sản phẩm phụ và có thể được tái chế, do đó không tạo ra các chất thải.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 minh họa thiết bị phản ứng được sử dụng trong một ví dụ theo sáng chế.

Fig.2 là biểu đồ mô tả một phương án của quy trình điều chế chất chống oxy hóa cao su theo sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Chất xúc tác axit rắn theo sáng chế bao gồm nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh có mạng liên kết ngang và các axit sulfonic thơm tự do bám trong cấu trúc mạng liên kết ngang của nhựa. Nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh được trộn với các axit sulfonic thơm. Các axit sulfonic thơm tự do chiếm khoảng từ 0,01 đến 3% tổng khối lượng chất xúc tác.

Chất xúc tác axit rắn theo sáng chế được điều chế bằng cách trộn nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh với các axit sulfonic thơm. Nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh có cấu trúc lưới xốp. Các axit sulfonic thơm phân cực mạnh và dễ bị được hấp phụ bởi cấu trúc lưới xốp của nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh, nhờ đó các axit sulfonic thơm được kẹt trong lưới này và khó thoát khỏi cấu trúc lưới.

Chất nền của nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh được sử dụng trong sáng chế có thể là polyme styren hoặc axit acrylic (este) hoặc cả hai và thường có cấu trúc lưới ba chiều được liên kết ngang bằng divinyl benzen. Chất nền cũng có thể được làm từ các monome hữu cơ khác, chẳng hạn như các phenol formaldehyt (phenol formaldehyde - fp), các epoxy (epoxy - epa), các vinyl pyridin (vinyl pyridine - vp), các ure-formaldehyt (urea-formaldehyde - ua) và các chất tương tự. Nhóm axit mạnh trong nhựa thường là nhóm axit sulfonic. Tuy nhiên, các nhóm axit khác, chẳng hạn như -COOH , cũng có thể có trong chất nền nhựa. Tốt hơn, nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh bao gồm, nhưng không giới hạn ở, nhựa trao đổi cation 732, nhựa trao đổi cation 734, nhựa trao đổi cation DH, nhựa trao đổi cation D001, nhựa trao đổi cation D002, nhựa trao đổi cation D061, nhựa trao đổi cation D072, nhựa trao đổi cation JK008, hoặc hỗn hợp của chúng. Các nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh này là đã biết đối với người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật tương ứng và sẵn có trên thị trường. Tốt hơn nữa, nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh là nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh của các benzen styren-divinyl. Tốt nhất, nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh là nhựa trao đổi cation D002.

Các axit sulfonic thơm được sử dụng trong sáng chế có thể là axit benzen sulfonic, axit monoalkyl benzen sulfonic, axit dialkyl benzen sulfonic, axit đa-alkyl benzen sulfonic, axit halo-benzen sulfonic, axit benzen disulfonic tùy ý được thế trên vòng benzen, axit benzen trisulfonic tùy ý được thế trên vòng benzen, hoặc hỗn hợp của chúng. Axit sulfonic thơm thường có một vòng benzen tùy ý được thế mang một hoặc hai nhóm sulfonic. Ví dụ về các axit

sulfonic thơm bao gồm, nhưng không giới hạn ở, axit benzen sulfonic; các axit monoalkyl benzen sulfonic, chẳng hạn như axit p-toluen sulfonic, axit o-toluen sulfonic, axit m-toluen sulfonic, và axit p-etyl benzen sulfonic; các axit dialkyl benzen sulfonic và các axit đa-alkyl benzen sulfonic, chẳng hạn như các axit dimetyl benzen sulfonic, ví dụ axit 2,4-dimetyl benzen sulfonic, axit 3,4-dimetyl benzen sulfonic, axit 2,6-dimetyl benzen sulfonic, axit 2,3-dimetyl benzen sulfonic, và các axit dietyl benzen sulfonic; các axit dihalo- hoặc đa-halo-benzen sulfonic, chẳng hạn như axit p-(o-, m-)fluoro-benzen sulfonic và axit p-(o-, m-)clo-benzen sulfonic; các axit disulfonic hoặc axit đa-sulfonic tương ứng, chẳng hạn như axit p-(o-, m-) benzen disulfonic; hoặc các kết hợp của chúng. Trong số các axit sulfonic thơm, ưu tiên các axit p-(o-, m-) toluen sulfonic, axit p-flo-(clo-)benzen sulfonic, axit p-(o-, m-)benzen disulfonic; ưu tiên hơn là axit p-(o-, m-) toluen sulfonic; ưu tiên nhất là axit p-toluen sulfonic.

Lượng các axit sulfonic thơm đưa vào nhựa trao đổi ion thay đổi phụ thuộc vào việc sử dụng các chất xúc tác cụ thể. Thông thường, khối lượng axit sulfonic thơm được đưa vào thay đổi từ 0,001 đến 0,5 lần khối lượng nhựa trao đổi ion, tốt hơn, không lớn hơn 0,4 lần, tốt hơn nữa không lớn hơn 0,3 lần, và tốt nhất là từ 0,01 đến 0,2 lần. Theo một phương án của sáng chế, chất xúc tác axit rắn tổng hợp là hỗn hợp nhựa trao đổi cation D002 và axit p-toluen sulfonic. Tỷ lệ khối lượng giữa D002 và axit p-toluen sulfonic là khoảng 1:(0,001-0,5), tốt hơn là 1:(0,001-0,3), và tốt hơn nữa là 1:(0,01-0,2).

Để điều chế chất xúc tác theo sáng chế, nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh được bổ sung vào dung dịch axit sulfonic thơm trong nước, và hỗn hợp được khuấy trong một khoảng thời gian thích hợp. Tốt hơn, một lượng thích hợp axit clohydric có thể được bổ sung, và nồng độ axit clohydric trong dung dịch trong nước là khoảng 0,01-10% theo khối lượng, tốt hơn là khoảng 0,1-7% theo khối lượng, và tốt hơn nữa, là khoảng 1-5% theo khối lượng. Hỗn hợp có thể được khuấy trong khoảng 30 phút ở áp suất khí quyển ở nhiệt độ trong phòng, và sau đó để yên trong 2 giờ. Các quy trình này được lặp lại 1-2 lần, sau đó chất xúc tác rắn được tách ra bằng cách lọc và được làm khô chẳng hạn như phơi nắng hoặc sấy trong lò trong từ 2 đến 4 giờ.

Trong một số trường hợp, các chất xúc tác cần được hoạt hóa lại sau một khoảng thời gian dài sử dụng. Để hoạt hóa lại chất xúc tác, chất xúc tác được khuấy trong dung dịch axit clohydric loãng trong một khoảng thời gian thích hợp.

Chất xúc tác axit rắn theo sáng chế được sử dụng để sản xuất chất chống oxy hóa cao su RD. Chất xúc tác axit rắn có thể hữu dụng trong phản ứng ngưng tụ, polyme hóa, hoặc cả hai phản ứng, để sản xuất chất chống oxy hóa cao su. Khi sử dụng chất xúc tác axit rắn theo sáng chế để tổng hợp monome của chất chống oxy hóa cao su RD, 2,2,4-trimetyl-1,2-dihydroquinolin, dễ dàng tách được chất xúc tác ra khỏi hỗn hợp phản ứng, do chất xúc tác không tan trong hỗn hợp phản ứng. Điều này làm cắt giảm quy trình thu hồi phức tạp và việc thải

các chất gây ô nhiễm. Đồng thời, chất xúc tác thu được có hoạt tính xúc tác cao và thời gian sử dụng dài.

Chất xúc tác theo sáng chế có thể được sử dụng để xúc tác các phản ứng trong bình phản ứng theo mẻ hoặc trong tháp liên tục (còn được gọi là phản ứng tầng cố định hoặc tầng nhỏ giọt). Ưu tiên phản ứng trong tháp liên tục, do chất xúc tác có thể được nhúng ngập hoàn toàn trong pha phản ứng khí-lỏng, và axit sulfonic thơm được kết hợp trên chất xúc tác sẽ không bị tách khỏi chất nền, làm cho thời gian sử dụng của chất xúc tác được kéo dài đáng kể, đồng thời tiết kiệm được thời gian tách, thu hồi và cân đo chất xúc tác cho việc sử dụng lại, và việc sản xuất được liên tục với công suất cao, năng lượng tiêu thụ và chi phí thấp.

Theo quy trình điều chế chất chống oxy hóa cao su RD, chất chống oxy hóa cao su được điều chế bằng cách nạp anilin hoặc dẫn xuất của nó vào tháp từ đỉnh tháp, nạp khí axeton hoặc dẫn xuất của nó vào tháp từ đáy tháp, cho anilin hoặc dẫn xuất của nó phản ứng với axeton hoặc dẫn xuất của nó trong các tầng phản ứng để tạo thành hỗn hợp phản ứng ở các điều kiện thích hợp trong tháp, chưng cất và thu hồi axeton hoặc dẫn xuất dư của nó và nước sinh ra trong phản ứng từ đỉnh tháp, gom và thu hỗn hợp phản ứng lỏng bằng thiết bị thu gom ở đáy tháp. Tháp có các tầng phản ứng chứa chất xúc tác axit rắn theo sáng chế.

Các chất ban đầu của quy trình theo sáng chế không bị giới hạn ở anilin và axeton, và cũng thích hợp khi sử dụng các dẫn xuất anilin và/hoặc dẫn xuất axeton. Ví dụ, các dẫn xuất axeton có thể là rượu diaxeton và mesityl oxit. Khi sử dụng các nguyên liệu axeton và anilin thô, các điều kiện phản ứng của phản

ứng ngưng tụ hoặc phản ứng polyme hóa, chẳng hạn như nhiệt độ, thời gian phản ứng và các điều kiện tương tự, có thể được thay đổi cho phù hợp. Những thay đổi này cũng nằm trong phạm vi sáng chế.

Quy trình theo sáng chế có thể được tiến hành theo quy trình theo mẻ hoặc quy trình liên tục.

Trong quy trình theo mẻ, anilin và chất xúc tác được bổ sung vào bình phản ứng cùng một lúc, và axeton được bổ sung nhỏ giọt liên tục. Tỷ lệ khối lượng giữa anilin và chất xúc tác axit rắn là khoảng 1:(0,01-0,5), tốt hơn là 1:(0,01-0,25), và tốt hơn nữa là 1: (0,15-0,2). Nếu lượng chất xúc tác là quá ít thì hoạt tính xúc tác sẽ không đủ và việc chuyển hóa anilin trong mỗi mẻ sẽ rất chậm, dẫn đến năng suất công nghiệp giảm; nếu lượng chất xúc tác là quá nhiều, chất xúc tác có thể bị lãng phí và nó cũng gây cản trở năng suất các mẻ.

Trong quy trình theo mẻ, lượng anilin và axeton đưa vào thường có tỷ lệ khối lượng là khoảng 1:(1,25-10), tốt hơn là khoảng 1:(3-7), và tốt hơn nữa là khoảng 1:(5-7). Nếu lượng axeton là quá ít, nước sinh ra trong quá trình phản ứng không thể được loại ra kịp thời, do đó làm giảm hiệu suất và tăng phản ứng phụ. Nếu lượng axeton là quá nhiều, sẽ làm tăng chi phí thu hồi axeton và làm lãng phí nguyên liệu. Thời gian nạp nguyên liệu và phản ứng là khoảng 4-12 giờ, tốt hơn là khoảng 4-6 giờ, ở áp suất thường và nhiệt độ phản ứng khoảng 80-150°C, tốt hơn là 120-140°C, và tốt nhất là 130-135°C. Axeton và nước sinh ra trong quá trình phản ứng được chưng cất ra khỏi phản ứng, tách và thu hồi

ngay bằng cột chưng cất. Axeton thu hồi được dẫn trở lại thùng chứa nguyên liệu thô.

Trong phản ứng trong tháp liên tục (còn được gọi là phản ứng tầng cố định hoặc phản ứng tầng nhỏ giọt), chất xúc tác axit rắn tổng hợp được nạp một lần lên tầng phản ứng, anilin được nạp liên tục từ đỉnh tháp, khí axeton được nạp từ pha khí ở đáy tháp, và phản ứng diễn ra liên tục trong tháp.

Figure 1 là biểu đồ bình phản ứng được sử dụng trong một ví dụ về phản ứng trong tháp liên tục. Như được thể hiện trên Figure 1, bình phản ứng bao gồm thùng thu các chất phản ứng lỏng 1, cửa nạp khí axeton 2, tháp phản ứng được nạp chất xúc tác 3, cửa nạp anilin 4, và cửa xả axeton và hơi nước sau phản ứng 5.

Quy trình tháp liên tục theo sáng chế có thể là quy trình một bước hoặc quy trình hai bước. Trong quy trình một bước, phản ứng ngưng tụ và phản ứng polyme hóa diễn ra đồng thời trong các điều kiện phản ứng được kiểm soát, và hỗn hợp phản ứng có thể được chưng cất ngay để thu sản phẩm mà không cần xử lý đặc biệt. Trong quy trình hai bước, hỗn hợp phản ứng sau phản ứng ngưng tụ được xử lý để thu các monome có độ tinh khiết cao, và sau đó polyme hóa các monome này.

Theo phương án của sáng chế sử dụng quy trình một bước, phản ứng ngưng tụ của anilin hoặc dẫn xuất của nó với axeton hoặc dẫn xuất của nó để tạo ra các monome 2,2,4-trimetyl-1,2-dihydroquinolin và phản ứng polyme hóa các

monome 2,2,4-trimetyl-1,2-dihydroquinolin để thu chất chống oxy hóa cao su RD có thể xảy ra đồng thời với sự có mặt của các tầng phản ứng trong tháp chứa chất xúc tác axit rắn. Trong quy trình một bước, chất xúc tác axit rắn tổng hợp được chất lên các tầng cố định trong tháp. Anilin được nạp liên tục từ đỉnh tháp, và khí axeton được nạp liên tục từ đáy tháp. Các nguyên liệu này phản ứng liên tục trong tháp ở áp suất thường và nhiệt độ 80-150°C, tốt hơn là 100-135°C, và tốt hơn nữa là 120-130°C. Để phản ứng ngưng tụ và phản ứng polyme hóa xảy ra hoàn toàn, thời gian phản ứng trong tháp được kiểm soát, thường là 8-25 giờ, tốt hơn là 15-20 giờ, và tốt hơn nữa là 16-18 giờ. Mặt khác, lượng axeton được nạp vào tháp có thể được kiểm soát với tỷ lệ khối lượng giữa anilin và axeton là ở khoảng 1:(2-5), tốt hơn là 1:(2-3), và tốt hơn nữa là 1:(2-2.5). Axeton dư và nước sinh ra trong quá trình phản ứng được thu hồi bằng cột chưng cất được nối với đỉnh tháp.

Tiếp theo, hỗn hợp phản ứng sau phản ứng polyme hóa chứa chất chống oxy hóa cao su RD chảy vào thùng thu ở dưới tháp, và được chưng cất ở áp suất giảm, chẳng hạn như ở điều kiện chân không (chẳng hạn -0,098MPa), và ở nhiệt độ khoảng 220-250°C, tốt hơn là khoảng 220-230°C, để thu hồi anilin và monome chưa phản ứng. Chất chống oxy hóa cao su RD có thể thu được bằng cách làm nguội hỗn hợp phản ứng còn lại và gom thu. Thành phẩm chất chống oxy hóa cao su RD chứa khoảng 25-35% dime theo khối lượng và 50-60% trime và tetrame theo khối lượng.

Theo một phương án khác của sáng chế sử dụng quy trình hai bước, chỉ có phản ứng ngưng tụ của anilin hoặc dẫn xuất của nó với axeton hoặc dẫn xuất của nó diễn ra trong tháp để thu các monome 2,2,4-trimetyl-1,2-dihydroquinolin ở áp suất khí quyển. Sau đó, 2,2,4-trimetyl-1,2-dihydroquinolin các monome được chưng cất từ hỗn hợp phản ứng ngưng tụ, và các monome với độ tinh khiết cao được polyme hóa thành các dime hoặc multime trong một bình phản ứng khác.

Trong quy trình hai bước, hỗn hợp lỏng thu được sau phản ứng ngưng tụ được polyme hóa ngay. Figure 2 là biểu đồ minh họa phương án này. Cụ thể là, anilin 6 và khí axeton 7 được nạp vào tháp phản ứng có các tầng xúc tác 8 ở áp suất thường. Tỷ lệ khối lượng giữa anilin và axeton là khoảng 1:(2-10), tốt hơn là khoảng 1:(3-7), và tốt hơn nữa là 1:(5-7). Thời gian các chất có trong tháp là khoảng 0,5-10 giờ, tốt hơn là 1-8 giờ, và tốt hơn nữa là 2-6 giờ. Nhiệt độ của các tầng phản ứng trong tháp là ở khoảng 80-150°C, tốt hơn là khoảng 100-135°C, và tốt hơn nữa là 120-130°C. Anilin và axeton phản ứng liên tục trong các tầng phản ứng chứa chất xúc tác axit rắn theo sáng chế. Axeton dư và nước sinh ra trong phản ứng ngưng tụ được thu hồi liên tục bằng cột chưng cất được nối với đỉnh tháp 10. Các monome của chất chống oxy hóa cao su RD, anilin, và lượng nhỏ các dime và các trime của chất chống oxy hóa cao su RD chứa chất lỏng ngưng tụ liên tục chảy vào thùng thu 9. Sau khi loại anilin chưa phản ứng 14 ở điều kiện áp suất giảm trong bình chưng cất anilin 11, hỗn hợp được chuyển vào bình polyme hóa 12, và sau điều chỉnh độ axit, hỗn hợp được polyme hóa ở áp

suất thường và ở nhiệt độ khoảng 70-130°C, tốt hơn là 80-110°C, và tốt hơn nữa là 95-105°C, trong 4-10 giờ, tốt hơn là 4-8 giờ, và tốt hơn nữa là 4-6 giờ.

Tiếp theo, hỗn hợp phản ứng được chuyển vào bình chưng cất 13 như được thể hiện trên Figure 2 cho bước xử lý cuối. Trong bước xử lý cuối, các chất axit, chẳng hạn axit clohydric, và anilin chưa phản ứng 14 được loại ra khỏi hỗn hợp. Để loại các chất axit, có thể bổ sung một lượng thích hợp dung dịch kiềm để trung hòa axit. Tốt hơn, dung môi hữu cơ được đưa vào để làm giảm lượng monome hoặc polyme đã hòa tan trong dung dịch trong nước. Theo một phương án, hỗn hợp được pha loãng bằng toluen và sau đó được trung hòa bằng dung dịch kiềm loãng (KOH, NaOH, và dung dịch tương tự). Sau đó, loại lớp trong nước, và giữ lớp dầu ở áp suất thường để thu hồi toluen, sau đó chưng cất ở áp suất -0,098MPa và nhiệt độ khoảng 220-250°C, tốt hơn là 220-230°C, để thu hồi các monome chưa phản ứng 16. Thành phẩm chất chống oxy hóa cao su RD 15 thu được bằng cách làm nguội chất còn lại và gom thu. Thành phẩm chứa khoảng 50-60% dime theo khối lượng và tổng 70-80% các oligome theo khối lượng bao gồm các dime, trime và tetrame. Như được thể hiện trên Figure 2, các monome chưa phản ứng 16 có thể được chuyển vào bình phản ứng polyme hóa 12 cho phản ứng polyme hóa.

Theo một phương án khác của quy trình hai bước, các monome được tạo ra trong phản ứng ngưng tụ được chưng cất từ hỗn hợp phản ứng, sau đó polyme hóa các monome đã chưng cất có độ tinh khiết cao này để tạo thành các dime và polyme. Cụ thể, hỗn hợp lỏng này chảy vào thùng thu ở dưới tháp được chưng

cất ở áp suất giảm để thu hồi anilin chưa phản ứng, sau đó để thu hồi các monome 2,2,4-trimetyl-1,2-dihydroquinolin, hàm lượng monome được kiểm soát là $\geq 85\%$, tốt hơn là $\geq 90\%$, và tốt hơn nữa là $\geq 94\%$. Axit clohydric được bổ sung vào các monome đã chung cất để điều chỉnh giá trị pH, sau đó các monome được polyme hóa ở áp suất thường. Phương án này đạt được chất lượng sản phẩm cao, trong đó hàm lượng các dime thường là khoảng 60-70% và hàm lượng các oligome (các dime, trime và tetrame) là khoảng 80-90% tổng sản phẩm.

Do đó, theo các quy trình của sáng chế, quy trình hai bước được ưu tiên vì quy trình này đạt được hàm lượng dime cao, và tổng hàm lượng các oligome cũng cao hơn so với quy trình một bước.

Khi chất chống oxy hóa cao su RD được điều chế bằng cách sử dụng chất xúc tác axit rắn tổng hợp theo sáng chế, tỷ lệ chuyển hóa của phản ứng ngưng tụ trên nền anilin đạt được trên 75%, độ tinh khiết của monome lên đến 75%-94%, hàm lượng dime lên đến 50-70%, và tổng hàm lượng các dime, trime và tetrame lên đến 70-85% tổng sản phẩm.

So sánh với quy trình tổng hợp hiện nay, chất xúc tác theo sáng chế có các ưu điểm là quy trình đơn giản, các điều kiện phản ứng không khắc khe, hiệu suất sản phẩm cao, hàm lượng các dime trong thành phẩm chất chống oxy hóa cao su RD cao. Các sản phẩm này có chất lượng chống oxy hóa rất tốt. Quy trình không xả các chất thải và yêu cầu chi phí sản xuất thấp. Quy trình có thể được tiến

hành liên tục và đáp ứng được các yêu cầu về hóa học xanh. Quy trình thích hợp cho áp dụng công nghiệp.

Sáng chế sẽ được minh họa rõ ràng hơn trong các ví dụ sau. Tuy nhiên, các ví dụ và số liệu này không làm giới hạn phạm vi sáng chế. Nhiều thay đổi và biến thể có thể được thực hiện trên cơ sở bản mô tả này của sáng chế mà không nằm ngoài phạm vi của sáng chế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1

Đổ 100g nhựa trao đổi cation D002 có tính axit mạnh vào bình thót cổ ba miệng dung tích 500ml có thiết bị khuấy, nhiệt kế, và hệ thống hút chân không được sử dụng để cô đặc và hút khí thải. Sau đó, bổ sung 7,5g axit p-toluen sulfonic vào bình thót cổ, tiếp theo là 250g dung dịch axit clohydric 5%. Khuấy hỗn hợp trong 30 phút ở nhiệt độ trong phòng và áp suất khí quyển, và để yên trong 2 giờ. Sau khi lặp lại 1-2 lần các quy trình trên, tách chất xúc tác rắn bằng lọc, phơi nắng và làm khô trong lò trong 2-4 giờ. Để nguội chất xúc tác và sẵn sàng cho sử dụng.

Ví dụ 2 (quy trình theo mẻ)

Nạp 250g anilin và 50g chất xúc tác của Ví dụ 1 vào bình thót cổ bốn miệng dung tích 1000ml có thiết bị khuấy, nhiệt kế, và ống xả (được nối với cột chưng cất và được sử dụng để dẫn axeton và nước sinh ra trong phản ứng vào

cột). Liên tục nạp 1750g axeton vào hỗn hợp bằng bơm đo khối lượng, thời gian nạp và phản ứng kéo dài 8 giờ, ở áp suất thường và nhiệt độ 135-140°C. Thu hồi nước sinh ra trong quá trình phản ứng và axeton dư bằng cột chưng cất. Tỷ lệ chuyển hóa anilin mỗi mẻ trong phản ứng ngưng tụ là 78%.

Loại anilin ra khỏi chất lỏng ngưng tụ ở điều kiện chân không là -0,098 MPa, và bổ sung 17,5g axit clohydric (30%) để điều chỉnh pH. Sau đó, polyme hóa nguyên liệu này trong 6 giờ ở áp suất thường và nhiệt độ 95-100°C. Tiếp theo, pha loãng hỗn hợp với 50g toluen, trung hòa bằng dung dịch kiềm (NaOH) 30%, sau đó để yên để tách các pha, và loại lớp trong nước đồng thời thu hồi toluen từ lớp dầu ở áp suất thường. Thu hồi các monome còn lại ở áp suất -0,098MPa và nhiệt độ 220-230°C để sử dụng lại.

Tỷ lệ chuyển hóa polyme mỗi mẻ monome là 70%, làm nguội phần còn lại và gom thu được 135g chất chống oxy hóa cao su RD thành phẩm, cho hiệu suất mỗi mẻ là 54%, và tổng hiệu suất là 98% nếu tính cả anilin và các monome được thu hồi. Thành phẩm chứa 52% dime và 74% các oligome trên tổng sản phẩm (bao gồm dime, trime và tetrame).

Ví dụ 3 (quy trình hai bước trong phản ứng trong tháp liên tục)

Sử dụng chất xúc tác axit rắn được điều chế trong Ví dụ 1 trong phản ứng trong tháp liên tục. Nạp 50g chất xúc tác vào tháp, liên tục nạp anilin và axeton vào tháp với tỷ lệ theo khối lượng là 1: (5-7), anilin được đưa vào từ đỉnh tháp và khí axeton từ đáy tháp. Tháp được giữ ở áp suất thường và nhiệt độ

120-130°C, thời gian nguyên liệu thô trong tháp là 4 giờ. Loại nước sinh ra trong quá trình phản ứng và axeton dư bằng cột chưng cất được nối với đỉnh tháp, và sau đó được tách riêng. Hỗn hợp lỏng thu được liên tục chảy vào thùng thu ở dưới tháp. Biểu đồ quy trình theo ví dụ này được chỉ ra trong Figure 2. Tỷ lệ chuyển hóa anilin là 82%. Loại anilin ra khỏi 175g chất lỏng ngưng tụ bằng chưng cất chân không ở áp suất -0,098MPa, thêm 17,5g axit clohydric (30%) vào để điều chỉnh độ axit, và polyme hóa hỗn hợp trong 6 giờ ở áp suất thường và nhiệt độ 95-100°C.

Tiếp theo, pha loãng hỗn hợp với 50g toluen, trung hòa bằng dung dịch kiềm (NaOH) 30%, sau đó để yên để tách các pha, và loại lớp trong nước. Loại toluen khỏi lớp dầu ở áp suất thường, và thu hồi các monome còn lại ở áp suất -0,098MPa và nhiệt độ 220-230°C để sử dụng lại.

Tỷ lệ chuyển hóa monome mỗi mẻ trong phản ứng polyme hóa là 73%. Làm nguội phần còn lại và gom thu được 140g chất chống oxy hóa cao su RD là thành phẩm, cho hiệu suất mỗi mẻ là 61%, và tổng hiệu suất là 99% nếu tính cả anilin và monome được tái sử dụng. Thành phẩm chứa 54% các dime và 76% các oligome trong tổng sản phẩm (bao gồm dime, trime và tetrame).

So sánh với quy trình theo mẻ trong Ví dụ 2, quy trình phản ứng liên tục trong Ví dụ 3 cho tỷ lệ chuyển hóa anilin mỗi mẻ cao hơn một chút và hàm lượng các dime trong thành phẩm cao hơn. Hơn nữa, Ví dụ 3 bỏ qua bước lọc và tái chế chất xúc tác, do đó giảm chi phí cho nguyên liệu và ô nhiễm môi trường trong các bước này, và thích hợp hơn cho áp dụng công nghiệp.

Ví dụ so sánh 1 (quy trình theo mẻ)

Cho 250g anilin và 50g nhựa D002 vào một bình thót cổ bốn miệng dung tích 1000ml có thiết bị khuấy, nhiệt kế, và ống xả (được nối với cột chưng cất và được sử dụng để dẫn axeton và nước sinh ra trong phản ứng vào cột này). Nạp liên tục 1750g axeton bằng bơm đo khối lượng vào hỗn hợp và thời gian nạp và phản ứng kéo dài 8 giờ ở áp suất thường và ở nhiệt độ 135-140°C. Loại nước sinh ra trong quá trình phản ứng và axeton dư bằng cột chưng cất, và sau đó tách riêng. Tỷ lệ chuyển hóa anilin mỗi mẻ trong phản ứng ngưng tụ là 32%. Loại anilin ra khỏi chất lỏng ngưng tụ bằng chưng cất chân không ở áp suất -0,098MPa, bổ sung 8g (30%) axit clohydric để điều chỉnh độ axit, và polyme hóa hỗn hợp trong 6 giờ ở áp suất thường và nhiệt độ 95-100°C.

Tiếp theo, pha loãng hỗn hợp với 50g toluen, trung hòa bằng dung dịch kiềm (NaOH) 30%, sau đó để yên để tách các pha, và loại lớp trong nước. Loại toluen khỏi lớp dầu ở áp suất thường, và thu hồi các monome còn lại ở áp suất -0,098MPa và nhiệt độ 220-230°C để sử dụng lại. Tỷ lệ chuyển hóa monome mỗi mẻ trong phản ứng polyme hóa là 68%, làm nguội phần còn lại và gom thu được 50g chất chống oxy hóa cao su RD thành phẩm, cho hiệu suất mỗi mẻ 20%. Thành phẩm chứa 50% các dime và 72% các oligome trong tổng sản phẩm (bao gồm dime, trime và tetrame).

Các kết quả của Ví dụ 2 và Ví dụ so sánh 1 cho thấy tỷ lệ chuyển hóa anilin mỗi mẻ trong phản ứng ngưng tụ tăng khoảng 1,5 lần do sử dụng chất xúc tác axit rắn theo sáng chế.

Ví dụ 4 (quy trình tháp liên tục-hai bước)

Sử dụng chất xúc tác axit rắn được điều chế trong Ví dụ 1, nhưng phản ứng được thực hiện theo quy trình tháp liên tục. Nạp 50g chất xúc tác axit rắn tổng hợp vào tháp, liên tục nạp anilin và axeton vào tháp với tỷ lệ theo khối lượng là 1:(3-4), trong đó anilin được đưa vào từ đỉnh tháp và khí axeton từ đáy tháp. Tháp được giữ ở áp suất thường và nhiệt độ 120-130°C, thời gian nguyên liệu thô ở trong tháp là 4 giờ. Loại nước sinh ra trong quá trình phản ứng và axeton dư bằng cột chưng cất được nối với đỉnh tháp, và sau đó tách riêng. Hỗn hợp lỏng thu được liên tục chảy vào thùng thu. Biểu đồ của ví dụ này được chỉ ra trong Figure 2. Tỷ lệ chuyển hóa anilin là 74%. Loại anilin ra khỏi 175g chất lỏng ngưng tụ bằng chưng cất chân không ở áp suất -0,098MPa, bổ sung 14g axit clohydric 30% để điều chỉnh độ axit, và polyme hóa hỗn hợp trong 6 giờ ở áp suất thường và nhiệt độ 95-100°C.

Tiếp theo, pha loãng hỗn hợp với 50g toluen, trung hòa bằng dung dịch kiềm (NaOH) 30%, sau đó để yên để tách các pha, và loại lớp trong nước. Loại toluen khỏi lớp dầu ở áp suất thường, và thu hồi các monome còn lại ở áp suất -0,098MPa và nhiệt độ 220-230°C để sử dụng lại. Tỷ lệ chuyển hóa monome mỗi mẻ trong phản ứng polyme hóa là 70%, làm nguội phần còn lại và gom thu được 120g chất chống oxy hóa cao su RD thành phẩm, cho hiệu suất mỗi mẻ là 52% và tổng hiệu suất là 99% nếu tính cả anilin và monome được tái sử dụng. Thành phẩm chứa 53% các dime và 75% các oligome trong tổng sản phẩm (bao gồm dime, trime và tetrame).

So sánh kết quả của Ví dụ 3 với Ví dụ 4 cho thấy đạt được tỷ lệ chuyển hóa anilin mỗi mẻ cao và hiệu suất mỗi mẻ thành phẩm cao nhờ đưa nhiều axeton vào hơn.

Ví dụ 5 (quy trình tháp liên tục-hai bước)

Lặp lại phản ứng ngưng tụ như trong Ví dụ 3. Loại anilin ra khỏi 175g chất lỏng ngưng tụ bằng chưng cất chân không ở áp suất -0,098MPa, và tiếp tục chưng cất ở nhiệt độ 240-250°C để thu 120g monome có hàm lượng 85%. Bổ sung 12g axit clohydric 30% vào monome, và polyme hóa các monome trong 6 giờ ở áp suất thường và nhiệt độ 95-100°C.

Tiếp theo, pha loãng hỗn hợp với 50g toluen, trung hòa bằng dung dịch kiềm (NaOH) 30%, sau đó để yên để tách các pha, và loại lớp trong nước. Loại toluen khỏi lớp dầu ở áp suất thường, và thu hồi các monome còn lại ở áp suất -0,098MPa và nhiệt độ 220-230°C để sử dụng lại. Tỷ lệ chuyển hóa monome mỗi mẻ trong phản ứng polyme hóa là 70%, làm nguội phần còn lại và gom thu được 89g thành phẩm, cho hiệu suất mỗi mẻ là 40%, và tổng hiệu suất là 97% nếu tính cả anilin và monome đã được tái chế. Thành phẩm chứa 60% các dime và 80% các oligome trong tổng sản phẩm (bao gồm dime, trime và tetrame).

Ví dụ 6 (quy trình tháp liên tục-một bước)

Sử dụng chất xúc tác axit rắn được điều chế trong Ví dụ 1, trong phản ứng trong tháp liên tục. Nạp 50g chất xúc tác axit rắn tổng hợp vào tháp, liên tục nạp anilin và axeton vào tháp với tỷ lệ theo khối lượng là 1:1,5, trong đó anilin được

đưa vào từ đỉnh tháp và khí axeton từ đáy tháp. Tháp được duy trì ở áp suất thường và nhiệt độ 120-130°C, thời gian nguyên liệu thô trong tháp là 16-18 giờ. Loại nước sinh ra trong quá trình phản ứng và axeton dư bằng cột chưng cất được nối với đỉnh tháp phản ứng và sau đó tách riêng. Hỗn hợp lỏng thu được liên tục chảy vào thùng thu. Tỷ lệ chuyển hóa anilin là 80%.

Loại anilin ra khỏi hỗn hợp lỏng thu được bằng chưng cất chân không ở áp suất -0,098MPa và nhiệt độ 220°C. Làm nguội phần còn lại và gom thu được chất chống oxy hóa cao su RD thành phẩm. Thành phẩm chứa 35% các dime và 56% các oligome trong tổng sản phẩm (bao gồm dime, trime và tetrame).

Ví dụ 6 cho thấy quy trình một bước sử dụng các tầng cố định không tạo ra sự khác biệt đáng kể so với quy trình hai bước về tỷ lệ chuyển hóa axeton và anilin mỗi mẻ phản ứng ngưng tụ. Tuy nhiên, nó lại cho hàm lượng các dime thấp trong thành phẩm, trong đó phần lớn là các trime và các tetrame. Nguyên nhân có thể là do lượng axeton được sử dụng trong phương pháp một bước ít hơn, nên nước sinh ra trong phản ứng không theo axeton thoát ra ngoài được hết, do đó làm hạn chế phản ứng ngưng tụ.

Ví dụ so sánh 2

Điều chế chất xúc tác axit rắn theo sáng chế theo Ví dụ 1, ngoại trừ việc sử dụng cùng lượng nhựa trao đổi cation 732 có tính axit mạnh thay cho nhựa D002, thu được chất xúc tác của Đối chứng 1.

Lặp lại các bước trong Ví dụ 2, sử dụng Đối chứng 1 thay cho chất xúc tác trong Ví dụ 2. Các kết quả là: chuyển hóa anilin mỗi mẻ trong phản ứng ngưng tụ là 39%, tỷ lệ chuyển hóa monome mỗi mẻ trong phản ứng polyme hóa là 70%. Thu được 67,5g chất chống oxy hóa cao su RD với hiệu suất mỗi mẻ là 27%, và tổng hiệu suất (hiệu năng) là 98% nếu tính cả anilin và monome tái chế. Thành phẩm chứa 52% các dime và 74% các oligome trong tổng sản phẩm (bao gồm dime, trime và tetrame).

Ví dụ so sánh 3

Điều chế chất xúc tác axit rắn theo sáng chế theo Ví dụ 1, ngoại trừ việc sử dụng cùng lượng nhựa trao đổi cation JK008 có tính axit mạnh thay cho nhựa D002, thu được chất xúc tác Đối chứng 2.

Lặp lại các bước trong Ví dụ 2, sử dụng Đối chứng 2 thay cho chất xúc tác của Ví dụ 2. Các kết quả là: chuyển hóa anilin mỗi mẻ trong phản ứng ngưng tụ là 30%, chuyển hóa monome mỗi mẻ trong phản ứng polyme hóa là 70%, thu được 51,9g chất chống oxy hóa cao su RD với hiệu suất mỗi mẻ là 20,8% và tổng hiệu suất (hiệu năng) là 97% nếu tính cả anilin và monome tái chế. Thành phẩm chứa 50% các dime và 70% các oligome trong tổng sản phẩm (bao gồm dime, trime và tetrame).

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình điều chế chất chống oxy hóa cao su RD, quy trình này bao gồm các bước:

nạp anilin hoặc dẫn xuất của nó vào tháp từ đỉnh tháp,

nạp khí axeton hoặc dẫn xuất của nó vào tháp từ đáy tháp,

cho anilin hoặc dẫn xuất của nó phản ứng với axeton hoặc dẫn xuất của nó để tạo ra hỗn hợp phản ứng bao gồm các monome 2,2,4-trimetyl-1,2-dihydroquinolin với sự có mặt của chất xúc tác axit rắn ở các điều kiện phản ứng thích hợp trong tháp,

polyme hóa hỗn hợp phản ứng bao gồm các monome 2,2,4-trimetyl-1,2-dihydroquinolin để tạo ra chất chống oxy hóa cao su RD, và

thu hồi axeton hoặc dẫn xuất của nó dư và nước sinh ra trong quá trình phản ứng bằng cột chưng cất được nối với tháp;

trong đó chất xúc tác axit rắn được đưa vào các tầng phản ứng trong tháp, và chất xúc tác axit rắn này bao gồm nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh và có mạng liên kết ngang và các axit sulfonic thơm tự do được hấp phụ trong cấu trúc mạng liên kết ngang này.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó phản ứng ngưng tụ của anilin hoặc dẫn xuất của nó với axeton hoặc dẫn xuất của nó để tạo ra các monome 2,2,4-trimetyl-1,2-dihydroquinolin và phản ứng polyme hóa các monome

2,2,4-trimetyl-1,2-dihydroquinolin để thu được chất chống oxy hóa cao su RD diễn ra đồng thời trong tháp với sự có mặt của các tầng phản ứng được nạp chất xúc tác axit rắn.

3. Quy trình theo điểm 1, trong đó các tầng phản ứng được giữ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100°C đến 135°C trong suốt quá trình thực hiện các phản ứng, và thời gian có mặt của anilin hoặc dẫn xuất của nó và axeton hoặc dẫn xuất của nó trong tháp là trong khoảng từ 15 đến 20 giờ.

4. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này còn bao gồm bước:

thu hồi anilin chưa phản ứng và các monome

2,2,4-trimetyl-1,2-dihydroquinolin từ hỗn hợp phản ứng dưới áp suất giảm và ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 220°C đến 230°C.

5. Quy trình theo điểm 1, trong đó phản ứng ngưng tụ của anilin hoặc dẫn xuất của nó với axeton hoặc dẫn xuất của nó để thu các monome 2,2,4-trimetyl-1,2-dihydroquinolin diễn ra trong tháp ở áp suất khí quyển, tầng phản ứng được giữ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100°C đến 135°C trong quá trình diễn ra phản ứng ngưng tụ, và thời gian có mặt của anilin hoặc dẫn xuất của nó và axeton hoặc dẫn xuất của nó trong tháp là từ 2 đến 7 giờ, và phản ứng polyme hóa các monome 2,2,4-trimetyl-1,2-dihydroquinolin diễn ra bên ngoài tháp.

6. Quy trình theo điểm 5, trong đó tỷ lệ nạp anilin hoặc dẫn xuất của nó so với axeton hoặc dẫn xuất của nó là 1:(5-7) theo khối lượng.

7. Quy trình theo điểm 5, trong đó quy trình này còn bao gồm bước:

thu hồi anilin chưa phản ứng và các monome từ hỗn hợp phản ứng dưới áp suất giảm ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 220°C đến 230°C.

8. Quy trình theo điểm 5, quy trình này còn bao gồm bước:

chưng cất các monome 2,2,4-trimetyl-1,2-dihydroquinolin từ hỗn hợp phản ứng, và

polyme hóa các monome 2,2,4-trimetyl-1,2-dihydroquinolin thành các dime hoặc multime (multimer) có độ tinh khiết cao trong bình phản ứng riêng.

9. Quy trình theo điểm 1, trong đó nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh được tạo ra trên cơ sở styren, axit acrylic (este) hoặc cả hai, được tạo liên kết ngang bằng divinyl benzen, và mang nhóm sulfonic.

10. Quy trình theo điểm 1, trong đó axit sulfonic thơm được chọn từ nhóm chỉ bao gồm axit benzen sulfonic, axit p-toluen sulfonic, axit o-toluen sulfonic, axit m-toluen sulfonic, axit p-etyl benzen sulfonic, axit dimetyl benzen sulfonic, axit p-flo-benzen sulfonic, axit o-flo-benzen sulfonic, axit m-flo-benzen sulfonic, axit p-clo-benzen sulfonic, axit o-clo-benzen sulfonic, axit m-clo-benzen sulfonic, axit p-benzen disulfonic, axit o-benzen disulfonic, axit m-benzen disulfonic và hỗn hợp của chúng.

11. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình được thực hiện là quy trình liên tục và mỗi bước được thực hiện liên tục.

12. Quy trình theo điểm 1, trong đó nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh được tạo trên cơ sở styren, được tạo liên kết ngang bằng divinyl benzen, và mang nhóm sulfonic.

13. Quy trình theo điểm 1, trong đó nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh được chọn từ nhóm chỉ bao gồm nhựa trao đổi cation 732, nhựa trao đổi cation 734, nhựa trao đổi cation DH, nhựa trao đổi cation D001, nhựa trao đổi cation D002, nhựa trao đổi cation D061, nhựa trao đổi cation D072, nhựa trao đổi cation JK008 và hỗn hợp của chúng.

14. Quy trình theo điểm 1, trong đó các axit sulfonic thơm tự do chiếm lượng nằm trong khoảng từ 0,01% đến 3% khối lượng tính theo tổng khối lượng chất xúc tác.

15. Quy trình theo điểm 1, trong đó các axit sulfonic thơm được chọn từ nhóm chỉ bao gồm axit benzen sulfonic, axit monoalkyl benzen sulfonic, axit dialkyl benzen sulfonic, axit đa-alkyl benzen sulfonic, axit halo-benzen sulfonic, axit benzen disulfonic tùy ý được thể, axit benzen trisulfonic tùy ý được thể và hỗn hợp của chúng.

16. Quy trình theo điểm 1, trong đó axit sulfonic thơm được chọn từ nhóm chỉ bao gồm axit benzen sulfonic, axit p-toluen sulfonic, axit o-toluen sulfonic, axit m-toluen sulfonic, axit p-etyl benzen sulfonic, axit dimetyl benzen sulfonic, axit p-flo-benzen sulfonic, axit o-flo-benzen sulfonic, axit m-flo-benzen sulfonic, axit p-clo-benzen sulfonic, axit o-clo-benzen sulfonic, axit m-clo-benzen sulfonic, axit p-benzen disulfonic, axit o-benzen disulfonic, axit m-benzen disulfonic và hỗn hợp của chúng.

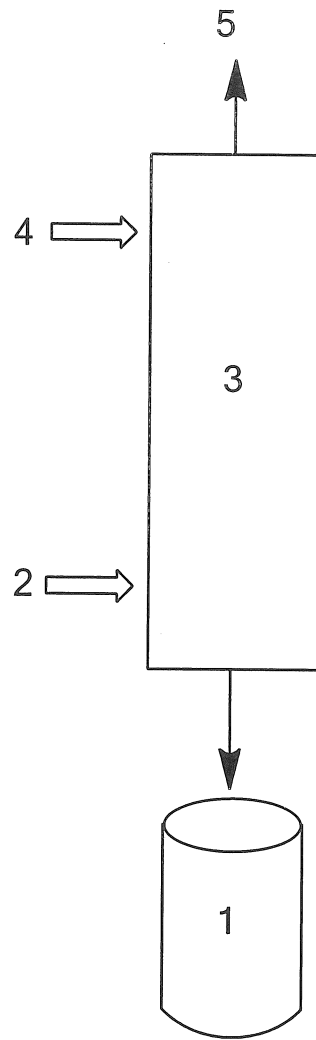
17. Quy trình theo điểm 1, trong đó chất xúc tác axit rắn là hợp chất gồm nhựa trao đổi cation D002 và axit p-toluen sulfonic.

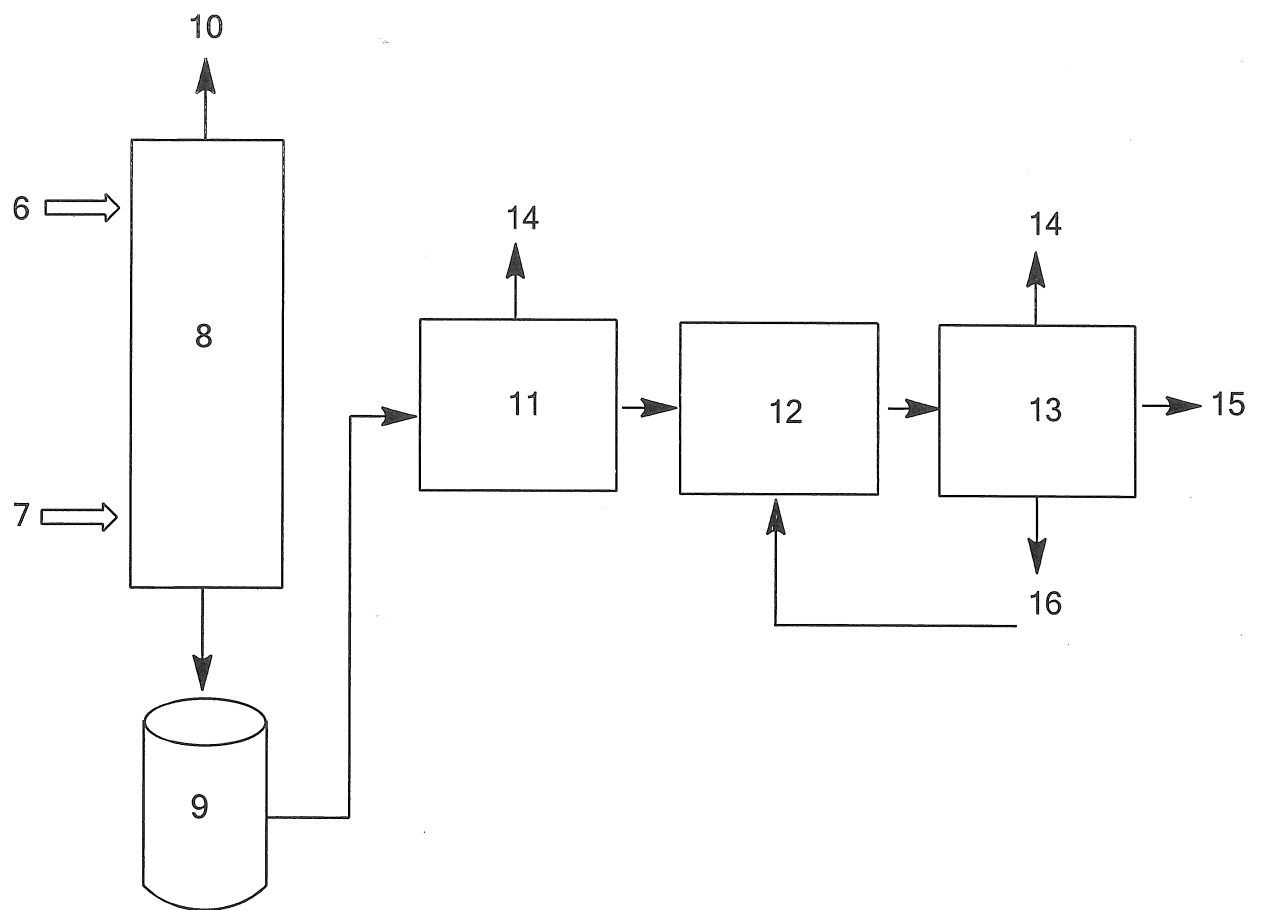
18. Quy trình theo điểm 17, trong đó tỷ lệ khối lượng giữa nhựa trao đổi cation D002 và axit p-toluen sulfonic là 1:(0,001-0,5).

19. Quy trình theo điểm 18, trong đó tỷ lệ khối lượng giữa nhựa trao đổi cation D002 và axit p-toluen sulfonic là 1:(0,01-0,2).

20. Phương pháp sử dụng chất xúc tác axit rắn nêu trong điểm 1, phương pháp này bao gồm bước:

dùng chất xúc tác axit rắn nêu trong điểm 1 trong phản ứng để sản xuất chất chống oxy hóa cao su RD.

**Fig.1**

**Fig.2**