



(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)



1-0030729

(51)⁸ C07C 29/48; C07C 31/20

(13) B

(21) 1-2018-02187

(22) 01/11/2016

(86) PCT/EP2016/076270 01/11/2016

(87) WO2017/089075 01/06/2017

(30) 15196268.5 25/11/2015 EP

(45) 25/01/2022 406

(43) 27/08/2018 365A

(73) Evonik Operations GmbH (DE)

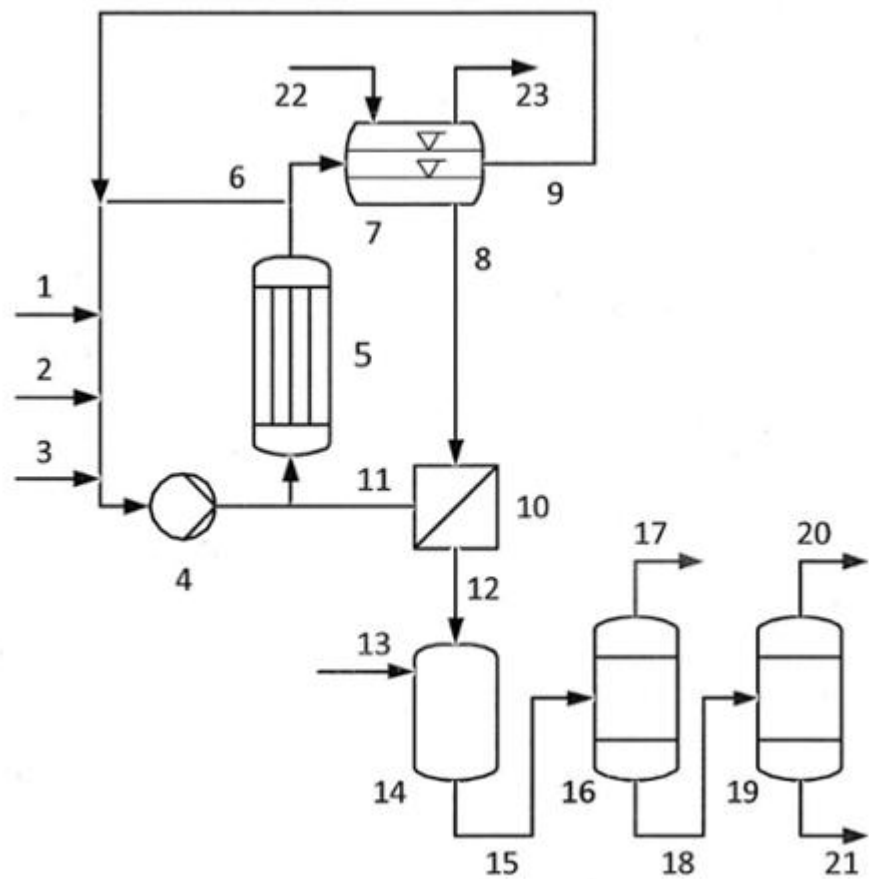
Rellinghauser Strasse 1-11, 45128 Essen, Germany

(72) WIEDERHOLD Holger (DE); BOLZ David (DE); JAEGER Bernd (DE); KÖHLE, Hans-Jurgen (DE); IMM Sebastian (DE); THIELE Georg Friedrich (DE).

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) QUY TRÌNH TẠO RA 1,2-PROPANĐIOL TỪ PROPEN VÀ HYĐRO PEROXIT

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình tạo ra 1,2-propandiol từ propen và hydro peroxit bao gồm các bước: a) cho propen phản ứng với hydro peroxit với sự có mặt của hỗn hợp chất xúc tác gồm chất xúc tác chuyển pha và heteropolyvonframat, trong đó phản ứng này được thực hiện trong hỗn hợp lỏng gồm pha nước có độ pH tối đa là 6 và pha hữu cơ, b) tách hỗn hợp hai pha thu được ở bước a) thành pha nước và pha hữu cơ chứa propen oxit, c) tái tuần hoàn propen oxit có mặt trong pha hữu cơ đã được tách vào phản ứng của bước a) và d) tách 1,2-propandiol ra khỏi pha nước đã được tách ra ở bước b).



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình tạo ra 1,2-propandiol từ propen và hydro peroxit mà không cần đến việc tách và tinh chế propen oxit.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

1,2-propandiol được tạo ra trong công nghiệp bằng cách cho propen oxit phản ứng với nước. Propen oxit được tạo ra trong công nghiệp bằng cách epoxy hóa propen. Trong quy trình đã biết này, propen oxit được tách ra khỏi hỗn hợp phản ứng epoxy hóa và được tinh chế trước khi nó được chuyển hóa thành 1,2-propandiol.

Trong quá trình tạo ra propen oxit theo quy trình sản xuất propylen oxit từ hydro peroxit HPPO (The hydrogen peroxide to propylene oxide), trong đó propen phản ứng với hydro peroxit với sự có mặt của titan silicalit trong dung môi là metanol, 1,2-propandiol và 1,2-propandiol monometyl ete được tạo ra dưới dạng các sản phẩm phụ. WO 04/009568 đề xuất việc tạo ra propen oxit thô với độ tinh khiết nằm trong khoảng từ 95 đến 99%, bằng cách chưng cất ra khỏi hỗn hợp phản ứng của quy trình HPPO, nó được cho phản ứng với nước mà không tinh chế thêm để tạo ra 1,2-propandiol và để làm sạch 1,2-propandiol cùng với sản phẩm phụ đã được tách ra khỏi sản phẩm đáy của bộ phận chưng cất. Cũng trong quy trình này, propen oxit được tách ra và được chuyển hóa thành 1,2-propandiol trong một thiết bị phản ứng riêng biệt.

J. Guojie và các đồng tác giả trong ấn phẩm: Chinese Journal of Catalysis 26 (2005) 1005-1010 mô tả quá trình epoxy hóa propen bằng hydro peroxit với sự có mặt của chất xúc tác là amoni heteropolyphosphatovanframat bậc bốn trong hỗn hợp phản ứng hai pha với dung môi là CHCl_3 hoặc hỗn hợp gồm toluen và tributyl phosphat. Nhằm cải thiện độ chọn lọc đối với propen oxit, K_2HPO_4 hoặc Na_2HPO_4 được bổ sung vào làm chất phụ gia. Khi không bổ sung chất phụ gia,

1,2-propandioli được tạo ra nhiều hơn so với propen oxit với độ chọn lọc đối với 1,2-propandioli là 41,2 và 56,3%.

J. Kaur và các đồng tác giả trong ấn phẩm: Catal. Commun. 5 (2004) 709-713 mô tả quá trình epoxy hóa propen bằng hydro peroxit với sự có mặt của metyltrioctylamoni peroxopolyvonframat. Quá này epoxy hóa này được thực hiện trong vi nhũ tương được tạo ra bởi việc bổ sung chất hoạt động bề mặt Brij® 30 vào hoặc trong hệ hai pha có dung môi là 1,2-dicloetan. Đối với hệ hai pha, để tái sử dụng chất xúc tác, các pha được tách, pha hữu cơ được chiết bằng nước và propen oxit và propen chưa phản ứng được loại bỏ bằng cách sục khí nitơ ở 60°C. Đối với vi nhũ tương, quá trình siêu lọc kiểu màng được đề xuất để tách chất xúc tác và nước để tái sử dụng chất xúc tác.

S. R. Chowdhury và các đồng tác giả, Chem. Eur. J. 12 (2006) 3061-3066 mô tả quá trình epoxy hóa xycloocten bằng hydro peroxit với sự có mặt của chất xúc tác là $[\text{CH}_3\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3]_{12}[\text{WZn}_3(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ và dung môi là toluen cùng với việc loại bỏ chất xúc tác bằng cách lọc trên các màng nhôm oxit có bán kính lỗ rỗng trung bình là 2,3nm và 4,3nm. Nhờ sử dụng màng nhôm oxit có bán kính lỗ rỗng trung bình là 2,3nm, $\text{Na}_{12}[\text{WZn}_3(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ cũng được loại ra khỏi dung dịch nước.

S. S. Luthra và các đồng tác giả, J. Membr. Sci. 201 (2002) 65-75 mô tả quá trình tách các chất xúc tác chuyển pha tetra-n-butylamoni bromua và tetra-n-octylamoni bromua ra khỏi toluen bằng cách lọc nano.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Đã phát hiện ra rằng propen có thể phản ứng với hydro peroxit với hiệu suất và độ chọn lọc cao trong một công đoạn để tạo ra 1,2-propandioli nếu phản ứng này được thực hiện bằng cách sử dụng hỗn hợp gồm chất xúc tác chuyển pha và heteropolyvonframat trong hỗn hợp phản ứng gồm hai pha lỏng, trong đó độ pH của pha nước được duy trì ở mức nhỏ hơn 6, propen oxit có mặt trong pha hữu cơ của hỗn hợp phản ứng này được tái tuần hoàn vào thiết bị phản ứng và 1,2-propandioli được tách ra khỏi pha nước.

Do đó, sáng chế đề cập đến quy trình tạo ra 1,2-propandirol từ propen và hydro peroxit bao gồm các bước:

- a) phản ứng của propen với hydro peroxit với sự có mặt của hỗn hợp chất xúc tác gồm chất xúc tác chuyển pha và heteropolyvonframat, trong đó phản ứng này được thực hiện trong hỗn hợp lỏng gồm pha nước có độ pH tối đa là 6 và pha hữu cơ,
- b) tách hỗn hợp hai pha thu được ở bước a) thành pha nước P1 và pha hữu cơ P2,
- c) tái tuần hoàn propen oxit có mặt trong pha hữu cơ đã được tách P2 vào phản ứng của bước a) và
- d) tách 1,2-propandirol ra khỏi pha nước P1 đã được tách ra ở bước b).

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là sơ đồ thể hiện quy trình theo một phương án của sáng chế.

Fig.2 là sơ đồ thể hiện quy trình theo một phương án khác của sáng chế.

Fig.3 là sơ đồ thể hiện quy trình theo phương án trong đó trình tự của quá trình lọc nano và quá trình chưng cất được trao đổi ở bước c) khác với quy trình theo phương án được thể hiện trên Fig.2

Fig.4 là sơ đồ thể hiện quy trình theo phương án trong đó pha nước P1 được cho tiếp xúc một lần nữa với propen trong thiết bị phản ứng ở bước d) và 1,2-propandirol được tách ra khỏi pha nước thu được P3.

Mô tả chi tiết sáng chế

Trong quy trình theo sáng chế, propen được cho phản ứng với hydro peroxit ở bước a) với sự có mặt của hỗn hợp chất xúc tác gồm chất xúc tác chuyển pha và heteropolyvonframat. Phản ứng này được thực hiện trong hỗn hợp lỏng gồm hai pha lỏng, là pha nước và pha hữu cơ.

Propen có thể được sử dụng ở dạng tinh khiết hoặc ở dạng hỗn hợp với propan, trong đó tỷ lệ của propan có thể lên tới 20%mol. Tốt hơn, nếu tỷ lệ propan trong propen được sử dụng nhỏ hơn 5%mol.

Tốt hơn, nếu hydro peroxit được sử dụng dưới dạng dung dịch nước, tốt hơn là với hàm lượng hydro peroxit nằm trong khoảng từ 10 đến 80% khối lượng, đặc biệt tốt là nằm trong khoảng từ 30 đến 70% khối lượng. Trong quy trình theo sáng chế, sản phẩm thô hydro peroxit được tạo ra trong công đoạn chiết của quy trình antraquinon để tạo ra hydro peroxit có thể được sử dụng.

Pha nước bao gồm nước, hydro peroxit chưa phản ứng và 1,2-propandi-ol được tạo ra. Pha hữu cơ bao gồm propen, và propen oxit được tạo ra dưới dạng hợp chất trung gian và ngoài ra có thể bao gồm cả propan có nguồn gốc từ propen được sử dụng. Ngoài ra, pha hữu cơ có thể chứa ít nhất một dung môi không thể trộn lẫn được với nước.

Hỗn hợp chất xúc tác được sử dụng trong quy trình theo sáng chế bao gồm heteropolyvonframat, trong đó tốt hơn nếu nguyên tử khác loại là phospho hoặc arsen và đặc biệt tốt là phospho, tức là heteropolyvonframat được ưu tiên cụ thể là polyvolframphosphat. Các heteropolyvonframat là đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này. Sự ưu tiên đặc biệt được dành cho các polyvolframphosphat có tỷ lệ mol giữa phospho và vonfram nằm trong khoảng từ 1:2 đến 1:12. Tốt hơn, nếu polyvolframphosphat được tạo ra tại chỗ trong hỗn hợp lỏng ở bước a) từ axit phosphoric và natri vonframat, trong đó tốt hơn nếu axit phosphoric và natri vonframat được sử dụng với tỷ lệ mol giữa phospho và vonfram nằm trong khoảng từ 1:2 đến 10:1 và đặc biệt là nằm trong khoảng từ 4:1 đến 8:1. Các peroxovonframat và các peroxovolframphosphat, ví dụ, $\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4^{3-}$ và $\text{HPO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_2^{2-}$ và cả các dạng đã được proton hoá không hoàn toàn của chúng, được tạo ra từ polyvolframphosphat cùng với hydro peroxit trong pha nước.

Hỗn hợp chất xúc tác được sử dụng trong quy trình theo sáng chế cũng bao gồm chất xúc tác chuyển pha. Chất xúc tác chuyển pha là cation hoặc hợp chất tạo ra cation trong pha nước, trong đó cation này có thể tạo ra muối hoà tan trong pha hữu cơ cùng với peroxovonframat hoặc heteropolyperoxovonframat. Tốt hơn, nếu chất xúc tác chuyển pha là cation tích điện đơn hoặc hợp chất tạo ra cation tích điện đơn trong pha nước. Thích hợp, nếu chất xúc tác chuyển pha là muối amoni

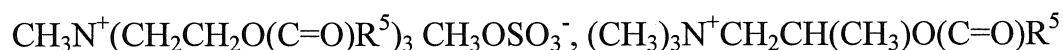
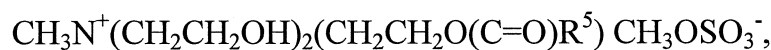
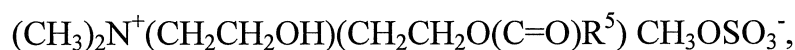
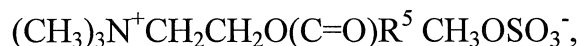
bậc bốn, muối amin bậc ba hoặc muối phosphoni bậc bốn. Các muối amoni bậc bốn thích hợp bao gồm các muối tetraalkylamoni có tổng cộng ít nhất là 12 nguyên tử cacbon trong các nhóm alkyl, ví dụ, muối dodecyltrimetylamoni, muối hexadecyltrimetylamoni, muối octadecyltrimetylamoni, muối methyltributylamoni và muối methyltrioctylamoni. Các muối amoni bậc bốn có các anion hoá trị một hoặc hai là thích hợp, ví dụ, clorua, bromua, nitrat, sulphat, hydrophosphat, dihydrophosphat, metylsulphonate, metylsulphat và etylsulphat. Các amin bậc ba thích hợp là dodecyltrimetylamoni, hexadecyltrimetylamoni, octadecyltrimetylamoni, tributylamoni và trioctylamoni. Tốt hơn, nếu chất xúc tác chuyển pha được sử dụng với lượng để thu được tỷ lệ mol giữa chất xúc tác chuyển pha và vonfram trong hỗn hợp lỏng này nằm trong khoảng từ 0,2:1 đến 3:1 và đặc biệt tốt là nằm trong khoảng từ 0,4:1 đến 1:1, trong đó tỷ lệ mol này tính theo các cation hoặc các hợp chất tạo cation có trong chất xúc tác chuyển pha được sử dụng và tính theo lượng vonfram được sử dụng.

Theo một phương án được ưu tiên, chất xúc tác chuyển pha chứa ít nhất một muối có ion amoni bậc ba hoặc bậc bốn có công thức cấu trúc $R^1R^2R^3R^4N^+$, trong đó R^1 là nhóm $Y-O(C=O)R^5$, trong đó Y là một nhóm trong số các nhóm CH_2CH_2 , $CH(CH_3)CH_2$ và $CH_2CH(CH_3)$ và R^5 là nhóm alkyl hoặc nhóm alkenyl có 11 tới 21 nguyên tử cacbon,

R^2 là hydro hoặc nhóm alkyl có 1 tới 4 nguyên tử cacbon, và

mỗi R^3 và R^4 độc lập là R^1 , nhóm alkyl có 1 tới 4 nguyên tử cacbon hoặc $Y-OH$.

Sự ưu tiên được dành cho các muối amoni bậc bốn có anion là metylsulphat, trong đó R^2 là nhóm methyl và R^5 là nhóm alkyl hoặc nhóm alkenyl mạch thẳng. Sự ưu tiên cụ thể được đưa ra đối với các muối



$\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH})(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{R}^5)$ $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$ và $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{R}^5)_2$ $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$, trong đó R^5 trong mỗi trường hợp là nhóm alkyl hoặc nhóm alkenyl mạch thẳng có 11 tới 21 nguyên tử cacbon. Sự ưu tiên đặc biệt được dành cho muối $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{R}^5)_2$ $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$ trong đó R^5 là nhóm alkyl hoặc nhóm alkenyl có 11 tới 17 nguyên tử cacbon. Các chất xúc tác chuyển pha theo phương án này có thể được tạo ra bằng cách este hoá etanolamin, isopropanolamin, dietanolamin, diisopropanolamin, trietanolamin hoặc triisopropanolamin bằng axit béo và sau đó tạo bậc bốn bằng dimetyl sulphat và so với muối tetraalkylamoni, có lợi là chúng dễ bị phân huỷ vì sinh và nước thải từ quy trình theo sáng chế có thể được đưa vào thiết bị xử lý vi sinh mà không cần đến việc xử lý sơ bộ. Bằng cách sử dụng các muối được ưu tiên cùng với anion là metylsulphat, hoạt tính ăn mòn của hỗn hợp phản ứng cũng có thể được giảm so với tetraalkylamoni halogenua. Theo phương án này, tốt hơn là chất xúc tác chuyển pha được trộn với ít nhất một dung môi được chọn từ etanol và 2-propanol được bổ sung vào hỗn hợp lỏng của phản ứng này. Bằng cách sử dụng dung môi này, chất xúc tác chuyển pha có thể được định liều và phân bố một cách dễ dàng trong hỗn hợp lỏng này.

Chất xúc tác chuyển pha và heteropolyvonframat có thể được nạp vào phản ứng dưới dạng hỗn hợp hoặc tách biệt với nhau. Tốt hơn, nếu chất xúc tác chuyển pha và heteropolyvonframat được nạp riêng biệt ở bước a).

Phản ứng propen với hydro peroxit được thực hiện với độ pH của pha nước tối đa là 6. Tốt hơn, nếu độ pH của pha nước được duy trì nằm trong khoảng từ 1,0 đến 3,5, đặc biệt tốt là nằm trong khoảng từ 2,0 đến 3,0. Độ pH có thể được duy trì trong khoảng này bằng cách bổ sung axit, tốt hơn là axit sulphuric hoặc axit phosphoric, hoặc bằng cách bổ sung bazơ, tốt hơn là dung dịch nước natri hydroxit. Thuật ngữ "độ pH" được dùng trong bản mô tả để chỉ độ pH thực được đo bằng điện cực thuỷ tinh, trong đó điện cực thuỷ tinh được định cỡ bằng dung dịch đệm trong nước. Bằng cách điều chỉnh độ pH nằm trong khoảng được ưu tiên này, độ chọn lọc cao đối với 1,2-propandirol có thể đạt được và có thể tránh được

việc làm giàu propen oxit trong pha nước, đơn giản hoá đối với việc tách sau đó 1,2-propandirol ra khỏi pha nước.

Tốt hơn, nếu phản ứng propen với hydro peroxit được thực hiện với lượng mol dư của propen, trong đó tốt hơn nếu propen được sử dụng với tỷ lệ mol giữa propen và hydro peroxit nằm trong khoảng từ 1,1:1 đến 10:1.

Tốt hơn, nếu phản ứng này được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 30 đến 100°C, đặc biệt tốt là nằm trong khoảng từ 70 đến 90°C. Tốt hơn, nếu phản ứng này được thực hiện ở áp suất lớn hơn áp suất hơi bão hoà của propen ở nhiệt độ của phản ứng để sao cho phần chủ yếu của propen có mặt trong pha hữu cơ của hỗn hợp lỏng.

Phản ứng của propen với hydro peroxit có thể được thực hiện mà không cần hoặc có bổ sung các dung môi. Tốt hơn, nếu phản ứng này được thực hiện với sự có mặt của ít nhất một dung môi có điểm sôi lớn hơn 100°C, tốt hơn là lớn hơn 120°C, và độ hoà tan trong nước ở 20°C nhỏ hơn 250mg/kg. Dung môi được sử dụng có thể là các rượu có một hoặc nhiều nhóm hydroxyl, các ete, các este, các keton hoặc các hydrocacbon thơm đã được alkyl hoá. Bằng cách sử dụng dung môi, tỷ lệ của heteropolyvonframat trong pha hữu cơ có thể được tăng lên. Tốt hơn, nếu tỷ lệ của dung môi được chọn sao cho tỷ lệ của dung môi trong pha hữu cơ trong phản ứng này nằm trong khoảng từ 10 đến 90% khối lượng.

Theo một phương án được ưu tiên cụ thể, dung môi này là metyl este của axit béo đã được epoxy hoá. Nhằm mục đích này, thay vào chỗ của metyl este của axit béo đã được epoxy hoá, metyl este của axit béo tương ứng có các nhóm axit béo không no cũng có thể được sử dụng, nó được chuyển hóa thành metyl este của axit béo đã được epoxy hoá trong hỗn hợp lỏng ở bước a). Được ưu tiên nhất là các metyl este của axit béo đã được epoxy hóa mà toàn bộ các nhóm axit béo có nguồn gốc từ dầu thực vật, đặc biệt là dầu đậu tương. Các metyl este của axit béo đã được epoxy hóa có ưu điểm là chúng tan kém trong pha nước và không đòi hỏi việc tách dung môi ra khỏi pha nước của phản ứng.

Theo một phương án được ưu tiên tiếp theo, dung môi này là hydrocacbon thơm đã được alkyl hoá có 8 tới 12 nguyên tử cacbon. Các hydrocacbon thơm đã

được alkyl hoá thích hợp gồm, ví dụ, 1,2-đimetylbenzen (o-xilen), 1,3-đimetylbenzen (m-xilen), 1,4-đimetylbenzen (p-xilen), etylbenzen, 1,2,3-trimetylbenzen, 1,2,4-trimetylbenzen, 1,3,5-trimetylbenzen (mesitylen), 1-etyl-2-metylbenzen, 1-etyl-3-metylbenzen và 1-etyl-4-metylbenzen và n-propylbenzen. Tốt hơn là các hỗn hợp hydrocacbon có trên 50% khối lượng, đặc biệt tốt là trên 80% khối lượng, các hydrocacbon thơm đã được alkyl hoá có 8 tới 12 nguyên tử cacbon được sử dụng làm dung môi. Bằng cách sử dụng dung môi bao gồm hydrocacbon thơm đã được alkyl hoá có 8 tới 12 nguyên tử cacbon, mức độ chiết đáng kể heteropolyvonframmat vào pha hữu cơ của hỗn hợp phản ứng có thể đạt được để sao cho có thể đạt được việc tái tuần hoàn được cải thiện của heteropolyvonframmat cùng với pha hữu cơ và việc thu hồi đơn giản heteropolyvonframmat từ pha hữu cơ của phản ứng của propen với hydro peroxit.

Tốt hơn, nếu chất xúc tác chuyển pha, tỷ lệ mol giữa chất xúc tác chuyển pha và heteropolyvonframmat, tỷ lệ mol giữa nguyên tử khác loại của heteropolyvonframmat và vonfram, tỷ lệ mol giữa propen và hydro peroxit và loại và hàm lượng dung môi tùy ý được dùng được chọn để sao cho phần vonfram có mặt trong hỗn hợp lỏng được chuyển vào pha hữu cơ của hỗn hợp lỏng bởi chất xúc tác chuyển pha càng lớn càng tốt. Nhằm mục đích này, tốt hơn nếu một trong số các chất xúc tác chuyển pha dựa trên cơ sở este của axit alkanolamin béo nêu trên được sử dụng kết hợp với metyl este của axit béo đã được epoxy hoá hoặc hỗn hợp hydrocacbon có trên 50% khối lượng các hydrocacbon thơm đã được alkyl hoá có 8 tới 12 nguyên tử cacbon làm dung môi.

Phản ứng propen với hydro peroxit có thể được thực hiện theo kiểu từng mẻ hoặc liên tục, trong đó phản ứng liên tục là được ưu tiên. Trong phản ứng liên tục, tốt hơn, nếu nồng độ hydro peroxit trong pha nước nằm trong khoảng từ 0,1 đến 5% khối lượng, đặc biệt tốt là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 3% khối lượng. Nồng độ hydro peroxit như vậy có thể được điều chỉnh bằng cách chọn lựa nhiệt độ phản ứng, tỷ lệ mol giữa propen và hydro peroxit và thời gian lưu trú của hỗn hợp lỏng trong thiết bị phản ứng nơi mà phản ứng xảy ra.

Trong khi phản ứng, tốt hơn nếu hỗn hợp lỏng được trộn để tạo ra bề mặt chung lớn phân cách giữa pha nước và pha hữu cơ. Nhằm mục đích này, tốt hơn nếu phản ứng được tiến hành liên tục trong thiết bị phản ứng kiểu vòng lặp có các chi tiết bên trong cố định, và hỗn hợp lỏng được dẫn qua thiết bị phản ứng kiểu vòng lặp với lưu lượng đủ để sinh ra dòng chảy rối trên các chi tiết bên trong này. Các vách ngăn, các bộ phận trộn tĩnh, các vật nhồi kết cấu hoặc vật nhồi ngẫu nhiên có thể được dùng làm các chi tiết bên trong cho mục đích này. Theo cách khác hoặc theo phương án kết hợp, các chi tiết bên trong được sử dụng có thể là các bộ trao đổi nhiệt, như các bộ trao đổi nhiệt kiểu tấm hoặc các bộ trao đổi nhiệt kiểu ống chùm, trong đó dòng chảy rối được sinh ra giữa các đĩa hoặc trong ống của các cụm ống.

Ở bước b) của quy trình theo sáng chế, hỗn hợp hai pha thu được ở bước a) được tách thành pha nước P1 và pha hữu cơ P2. Tốt hơn, nếu việc tách này được thực hiện trong bình gạn, và hỗn hợp hai pha này có thể được cho đi qua bộ phận kết tụ chứa vật nhồi kết cấu hoặc vật nhồi ngẫu nhiên có bề mặt được thấm ướt bởi pha phân tán trong hỗn hợp hai pha này, để trợ giúp cho việc tách.

Pha lỏng được tách ra ở bước b), tốt hơn là với sự có mặt của pha khí. Phản ứng của bước a) có thể dẫn đến sự phân huỷ của hydro peroxit cùng với sự tạo ra oxy và ở bước b), pha khí có thể sau đó bao gồm oxy. Do đó, nhằm tránh sự hình thành pha khí dễ cháy, hàm lượng oxy của pha khí được duy trì ở mức nhỏ hơn 7% thể tích ở bước b), tốt hơn là bằng cách nạp khí trơ và tháo ra dòng khí. Khí trơ được sử dụng có thể là nitơ, argon, cacbon đioxit hoặc metan, trong đó nitơ là được ưu tiên.

Ở bước c) của quy trình theo sáng chế, propen oxit có mặt trong pha hữu cơ P2 được tái tuần hoàn vào phản ứng của bước a), nhằm đạt được sự chuyển hoá hoàn toàn của propen thành 1,2-propandi-ol tới mức có thể. Tốt hơn là, heteropolyvonframat có mặt trong pha hữu cơ P2 cũng được tái tuần hoàn vào phản ứng của bước a), đặc biệt tốt nếu phần hỗn hợp chất xúc tác có mặt trong pha hữu cơ được tái tuần hoàn gần như hoàn toàn vào bước a). Tương tự, tốt hơn nếu propen có mặt trong pha hữu cơ P2 được tái tuần hoàn vào phản ứng của bước a).

Nếu propen được dùng dưới dạng hỗn hợp với propan, thì tốt hơn nếu lượng tương đương của propan được tách ra khỏi pha hữu cơ P2 trong quá trình tái tuần hoàn vào bước a), nó được nạp vào bước a) cùng với hỗn hợp của propen với propan. Theo cách này, có thể tránh được việc làm giàu propan trong pha hữu cơ ở bước a) khi phản ứng của bước a) được thực hiện một cách liên tục.

Theo một phương án được ưu tiên của quy trình theo sáng chế, pha hữu cơ P2 (9) đã được tách ra ở bước b) được tái tuần hoàn hoàn toàn hoặc một phần vào phản ứng của bước a).

Theo một phương án được ưu tiên tiếp theo của quy trình theo sáng chế, pha hữu cơ P2 được tách hoàn toàn hoặc một phần bằng cách lọc nano ở bước c) thành phần bị giữ lại giàu heteropolyvonframat và phần thấm qua nghèo heteropolyvonframat và phần bị giữ lại được tái tuần hoàn vào phản ứng của bước a). Tốt hơn là, toàn bộ pha hữu cơ P2 được tách bằng cách lọc nano thành phần bị giữ lại và phần thấm qua. Tương ứng với danh pháp quốc tế IUPAC, thuật ngữ "lọc nano" được dùng trong bản mô tả để chỉ việc tách do áp lực bằng màng lọc nano, trong đó màng này giữ lại các hạt và các phần tử hoà tan có đường kính nhỏ hơn 2nm. Đối với việc lọc nano ở bước c), màng lọc nano được sử dụng sẽ giữ lại muối của peroxovonframat hoặc heteroperoxovonframat và cation của chất xúc tác chuyển pha trong phần bị giữ lại và cho phép propen đi qua cùng với phần thấm qua. Tốt hơn, nếu việc lọc nano này được vận hành sao cho nồng độ của muối của peroxovonframat hoặc heteropolyperoxovonframat và cation của chất xúc tác chuyển pha trong phần bị giữ lại không vượt quá nồng độ bão hoà. Các màng lọc làm bằng các polyme của polyimit, polyete sulphon, polyamit và polidimetylsiloxan có thể được sử dụng cho việc lọc nano này. Các màng lọc nano thích hợp là có bán sẵn, ví dụ, của hãng Evonik Membrane Extraction Technology MET dưới tên PuraMem® S600, của hãng GMT Membrantechnik dưới tên ONF-2, của hãng SolSep với các mã hiệu 010306, 030306, 030705 và 030306F, và của hãng AMS Technologies dưới tên NanoPro™ SX. Sự ưu tiên được dành cho việc sử dụng một trong số các màng lọc bằng vật liệu compozit đã biết từ DE 195 07 584, EP 1 741 481 và WO 2011/067054

Tốt hơn, nếu việc lọc nano xảy ra theo kiểu lọc dòng chảy hướng ngang, tốt hơn là ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20 đến 90°C, đặc biệt tốt là nằm trong khoảng từ 40 đến 80°C. Tốt hơn, nếu áp lực chuyển qua màng nằm trong khoảng từ 2 đến 5MPa. Áp suất trên phía bị giữ lại có thể lên tới 10MPa. Tốt hơn, nếu áp suất trên phía thấm qua được chọn để cao hơn cao hơn so với áp suất thấp nhất trong các bước a) và b) của quy trình này nhằm tránh sự nhả khí của các hợp phần hoà tan trên phía thấm qua.

Theo một phương án được ưu tiên tương tự, pha hữu cơ P2 được tách bằng cách lọc nano thành phần bị giữ lại giàu heteropolyvonframat và phần thấm qua nghèo heteropolyvonframat, dòng S1 gồm propen chưa phản ứng và propen oxit được tạo ra dưới dạng hợp chất trung gian được tách bởi bộ phận chưng cất ra khỏi phần thấm qua và dòng này được tái tuần hoàn vào phản ứng của bước a). Tốt hơn, nếu việc chưng cất này được thực hiện ở áp suất mà ở đó propen có thể ngưng tụ cùng với phần cất bởi việc làm nguội bằng nước. Theo cách khác, việc chưng cất này cũng có thể được thực hiện ở áp suất thấp, propen oxit và chỉ một phần của propen có thể được ngưng tụ với phần cất này và hơi còn lại có thể được nén để làm ngưng tụ propen. Theo phương án này, các sản phẩm phụ có điểm sôi cao và các sản phẩm thoái biến của chất xúc tác chuyển pha có thể được tháo ra cùng với sản phẩm đáy của bộ phận chưng cất, và không cần phải làm giàu các sản phẩm phụ kém tan trong nước và các tạp chất trong pha hữu cơ ở bước a) khi phản ứng của bước a) được thực hiện một cách liên tục. Việc loại bỏ dòng S1 bằng cách chưng cất sau khi lọc nano ngăn ngừa sự phản ứng tiếp của propen oxit, được tạo ra dưới dạng hợp chất trung gian, với hệ chất xúc tác bằng cách làm nóng, dẫn đến việc tạo ra các sản phẩm phụ. Nếu ở bước a) của quy trình này, phản ứng được thực hiện với sự có mặt của dung môi, thì sẽ tốt hơn nếu, sau khi chưng cất để tách dòng S1, sản phẩm đáy của quá trình chưng cất này được nạp vào bộ phận chưng cất tiếp mà ở đó dung môi được tách bởi bộ phận chưng cất này. Dung môi đã được tách ra này có thể được tái tuần hoàn vào bước a). Nếu propen được dùng dưới dạng hỗn hợp với propan, thì tốt hơn nếu việc chưng cất này được thực hiện để sao cho, ngoài dòng S1, một dòng khác được tạo ra, hầu như chỉ chứa propen

và propan, mà từ đó propen oxit được tách ra. Propan được tách hoàn toàn hoặc một phần ra khỏi dòng khác này và propen thu được đã được tạo ra, được tách ra khỏi propan hoặc nghèo propan, được ưu tiên tái tuần hoàn vào bước a). Trong trường hợp này, tốt hơn là một lượng tương đương propan được loại bỏ, nó được nạp vào bước a) cùng với hỗn hợp của propen và propan. Việc chưng cất phần thấm qua có thể được thực hiện trong hai công đoạn cho mục đích này, trong đó ở công đoạn chưng cất thứ nhất, một dòng khác gồm chủ yếu là propen và propan được tách ra, và sau đó dòng S1 được tách ra trong công đoạn chưng cất thứ hai. Tuy nhiên, tốt hơn nếu việc chưng cất này được thực hiện trong một cột duy nhất cùng với việc tháo ra dòng bên, dòng S1 được loại bỏ dưới dạng dòng bên và dòng khác hầu như chỉ chứa propen và propan được loại bỏ dưới dạng sản phẩm đỉnh của cột này.

Theo một phương án được ưu tiên tiếp theo, pha hữu cơ P2 được tách bởi bộ phận chưng cất thành dòng S1, gồm propen chưa phản ứng và propen oxit được tạo ra dưới dạng hợp chất trung gian, và a dòng S2, nghèo propen và propen oxit, dòng S2 được tách bằng cách lọc nano thành phần bị giữ lại giàu heteropolyvonframat và phần thấm qua nghèo heteropolyvonframat và dòng S1 được tái tuần hoàn vào phản ứng của bước a). Phương án này được ưu tiên sử dụng nếu phản ứng của bước a) của quy trình này được thực hiện với sự có mặt của dung môi và sau đó việc chưng cất được thực hiện để sao cho dung môi nằm lại trong dòng S2. Sau đó, dung môi này có thể được loại ra khỏi phần thấm qua của quá trình lọc nano, tốt hơn là bằng cách chưng cất, và sau đó có thể được tái tuần hoàn vào phản ứng của bước a). So với phương án đã nêu trên, phương án bao gồm việc tách dòng S1 trước khi lọc nano có ưu điểm là việc một dòng nhỏ hơn đáng kể được tách bằng cách lọc nano, làm giảm kích thước thiết bị và mức tiêu thụ năng lượng cho việc lọc nano. Nếu propen được dùng dưới dạng hỗn hợp với propan, thì theo phương án này tốt hơn là một dòng khác được tách ra khỏi dòng S1 bằng cách chưng cất bổ sung, nó hầu như chỉ chứa propen và propan và từ đó propen oxit được tách ra, trước khi dòng S1 được tái tuần hoàn vào bước a). Propan được tách hoàn toàn hoặc một phần ra khỏi dòng khác này và propen thu

được được tạo ra, được tách ra khỏi propan hoặc nghèo propan, được ưu tiên tái tuần hoàn vào bước a). Trong trường hợp này, tốt hơn là một lượng tương đương của propan đã được tách ra được nạp vào bước a) cùng với hỗn hợp của propen và propan.

Ở bước d) của quy trình theo sáng chế, 1,2-propandiol được tách ra khỏi pha nước P1 đã được tách ra ở bước b). 1,2-propandiol có thể được tách ra khỏi pha nước bằng cách chưng cất, tốt hơn là bởi việc chưng cất hai công đoạn, trong đó nước được chưng cất trong công đoạn thứ nhất và 1,2-propandiol được chưng cất trong công đoạn thứ hai ra khỏi sản phẩm đáy của công đoạn thứ nhất.

Trước khi tách 1,2-propandiol, tốt hơn nếu peroxit được loại bỏ bởi quá hydro hoá có xúc tác. Tốt hơn, nếu việc hydro hoá được thực hiện bằng cách sử dụng chất xúc tác hydro hoá được mang chứa một hoặc nhiều kim loại được chọn từ nhóm Ru, Rh, Pd, Pt, Ag, Ir, Fe, Cu, Ni và Co trên một chất mang, trong đó than hoạt tính, SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 và nhôm silicat được ưu tiên làm chất mang. Sự ưu tiên được dành cho các chất xúc tác hydro hoá có kim loại hoạt tính là ruteni. Tốt hơn, nếu việc hydro hoá có xúc tác này được thực hiện với áp hydro riêng phần nằm trong khoảng từ 5 đến 300 bar ($5 \cdot 10^5$ - $300 \cdot 10^5$ Pa) và nhiệt độ nằm trong khoảng từ 80°C đến 180°C , tốt hơn là nằm trong khoảng từ 90°C đến 150°C . Chất xúc tác hydro hoá có thể được dùng dưới dạng huyền phù hoặc dưới dạng tầng cố định, quá trình hydro hoá kiểu tầng nhỏ giọt có chất xúc tác kiểu tầng cố định là được ưu tiên. Quá trình hydro hoá này có thể tránh được các vấn đề về sự phân huỷ của hydro peroxit trong quá trình tách 1,2-propandiol bằng cách chưng cất và làm giảm các sản phẩm phụ 1-hydroperoxy-2-propanol, 2-hydroperoxy-1-propanol và hydroxyaxeton được tạo ra ở bước a) thành 1,2-propandiol, và nhờ đó có thể cải thiện hiệu suất của 1,2-propandiol.

ở bước d) của quy trình theo sáng chế, tốt hơn nếu pha nước P1 được tách bằng cách lọc nano thành phần bị giữ lại giàu heteropolyvonframat và phần thấm qua nghèo heteropolyvonframat, phần bị giữ lại được tái tuần hoàn vào phản ứng của bước a) và 1,2-propandiol được tách ra khỏi phần thấm qua. Đối với việc lọc nano ở bước d), màng lọc nano được sử dụng giữ lại peroxovonframat và

heteropolyperoxovonframat trong phần bị giữ lại và cho phép nước và 1,2-propandiol đi qua cùng với phần thấm qua. Việc lọc nano được vận hành để sao cho giới hạn độ tan của heteropolyvonframat trong phần bị giữ lại không được vượt quá. Đối với phản ứng liên tục của bước a), tốt hơn là nhiều nước được tái tuần hoàn vào bước a) cùng với phần bị giữ lại để có nồng độ của 1,2-propandiol trong pha nước P1 nằm trong khoảng từ 10 đến 30% khối lượng. Bằng cách tái tuần hoàn nước thích hợp, một mặt có thể tránh được sự tạo ra của dipropylene glycol và tripropylene glycol ở bước a) và mặt khác có thể duy trì được lượng nước đã được tách ra khỏi 1,2-propandiol bằng cách chưng cất, ở mức thấp. Các màng làm bằng các polyme polyamit, polyete sulphon, polysulphon và polyamit-imit có thể được sử dụng cho việc lọc nano này. Các màng lọc nano thích hợp là có bán sẵn, ví dụ, của hãng GE Water & Process Technologies dưới tên DK Series, của hãng Dow Water & Process Solutions dưới tên DOW FILMTEC™ NF, của hãng Hydranautics dưới các tên ESNA, ESP và SWC, của hãng Toray Industries dưới các tên TM700 và TM800, của hãng SolSep dưới tên NF 010206W, và cả của hãng AMS Technologies dưới các tên NanoPro™ A, NanoPro™ S và NanoPro™ B.

Ngoài việc lọc nano hoặc theo một phương án khác, vonframat và heteropolyvonframat có thể được loại ra khỏi pha nước P1 bằng cách hấp phụ trên chất mang. Đối với việc hấp phụ như vậy, sự ưu tiên được dành cho việc sử dụng chất mang vô cơ đã được cation hoá được mô tả trong WO 2009/133053 ở trang 7, dòng 1 tới trang 8, dòng 29. Tốt hơn, nếu việc hấp phụ trên chất mang và việc thu hồi vonframat và heteropolyvonframat đã được hấp phụ trên chất mang được thực hiện bằng cách áp dụng các phương pháp đã được mô tả trong WO 2009/133053 và WO 2013/110419. Nếu việc hấp phụ được sử dụng ngoài quá trình lọc nano ở bước d), thì quá trình hấp phụ này được ưu tiên thực hiện sau khi lọc nano để đảm bảo nhu cầu đối với chất mang ở mức thấp.

Tốt hơn, nếu việc lọc nano và hấp phụ trên chất mang được thực hiện trước quá trình hydro hoá nêu trên, nhằm tránh sự khử hoạt tính của chất xúc tác hydro hoá bởi vonframat hoặc heteropolyvonframat.

Theo một phương án được ưu tiên của quy trình theo sáng chế, pha nước P1 đã được tách ra ở bước b) được cho tiếp xúc với propen lỏng ở bước d) để tạo ra pha nước P3 và pha hữu cơ P4, pha hữu cơ P4 được tái tuần hoàn vào phản ứng của bước a) và 1,2-propandiol được tách ra khỏi pha nước P3. Theo phương án này, tốt hơn là không thực hiện việc tách vonfram ra khỏi pha nước P1 và vonfram được tách ra khỏi pha nước P3, tốt hơn là bằng cách lọc nano và/hoặc hấp phụ như đã nêu trên đối với pha nước P1. Pha nước P1 được cho tiếp xúc với propen, tốt hơn là trong thiết bị phản ứng có trộn bổ sung với thời gian lưu trú trong thiết bị phản ứng dẫn đến sự chuyển hóa của hydro peroxit có mặt trong pha nước ít nhất là 50%, tốt hơn là ít nhất là 80%. Tốt hơn, nếu việc cho tiếp xúc trong thiết bị phản ứng bổ sung này được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 60 đến 100°C và áp suất lớn hơn áp suất hơi bão hoà của propen ở nhiệt độ được chọn. Tốt hơn, nếu pha nước P1 được cho tiếp xúc với propen trong thiết bị phản ứng được vận hành một cách liên tục, đặc biệt tốt là trong thiết bị phản ứng kiểu vòng lặp. Nhờ việc sử dụng thiết bị phản ứng được vận hành một cách liên tục bổ sung, mức độ chuyển hoá cao của hydro peroxit có thể đạt được với tổng thể tích thiết bị phản ứng thấp.

Theo phương án này, tốt hơn nếu propen được nạp vào quy trình này duy nhất ở bước d) và dẫn vào phản ứng của bước a) với pha hữu cơ P4. Nếu chất xúc tác chuyển pha được sử dụng trong quy trình này, với sự có mặt của hydro peroxit, thì nó sẽ chuyển trên một phần hia vonfram ra khỏi pha nước vào propen lỏng, pha nước P1 cũng có thể được cho tiếp xúc với propen lỏng trong bộ phận chiết kiểu dòng ngược, tốt hơn là cột chiết dòng ngược, và sau đó vonfram có mặt trong pha nước P1 được tái tuần hoàn vào bước a) cùng với pha hữu cơ P4.

Fig.1 thể hiện quy trình theo một phương án của sáng chế với phản ứng liên tục của bước a) trong thiết bị phản ứng kiểu vòng lặp và quá trình lọc nano của pha nước ở bước d). Propen (1), hydro peroxit (2) và hỗn hợp chất xúc tác (3) được nạp vào vòng phản ứng trong đó hỗn hợp hai pha lỏng (6), gồm pha nước có độ pH tối đa là 6 và pha hữu cơ, được tuần hoàn qua thiết bị phản ứng kiểu ống chùm được làm nguội (5) nhờ sử dụng bơm tuần hoàn (4). Một phần của hỗn hợp

hai pha (6), nó tương ứng với lượng đã cấp gồm propen (1), hydro peroxit (2) và hỗn hợp chất xúc tác (3), được tháo ra khỏi vòng phản ứng, và phần này được tách ra trong bình tách pha (7) thành pha nước P1 (8) và pha hữu cơ P2 (9). Pha hữu cơ P2 (9) được tái tuần hoàn vào vòng phản ứng. Pha nước P1 (8) được tách bằng cách lọc nano (10) thành phần bị giữ lại (11) giàu heteropolyvonframat và phần thấm qua (12) nghèo heteropolyvonframat. Phần bị giữ lại (11) được tái tuần hoàn vào vòng phản ứng. Phần thấm qua (12) được chuyển hóa thành phần thấm qua đã được hydro hoá (15) trong quá trình hydro hoá có xúc tác (14) bằng hydro (13). Quá trình hydro hoá khử hydro peroxit chưa phản ứng thành nước và sản phẩm phụ hydroxyaxeton thành 1,2-propandi-ol. Trong quá trình chưng cất thứ nhất (16), nước (17) được chưng cất ra khỏi phần thấm qua đã được hydro hoá (15) và trong quá trình chưng cất thứ hai (19), 1,2-propandi-ol (20) được chưng cất ra khỏi sản phẩm đáy (18) của quá trình chưng cất thứ nhất. Ở đáy của quá trình chưng cất thứ hai, các chất có điểm sôi cao tan trong nước (21) đi lên, ví dụ, dipropylen glycol. Khí trơ (22) được nạp vào khoảng khí của bình tách pha (7) và dòng khí chứa oxy (23) được tháo ra để xả oxy đã tạo ra do sự phân huỷ của hydro peroxit và tránh sự hình thành của pha khí dễ cháy trong khoảng khí.

Fig.2 thể hiện quy trình theo một phương án của sáng chế, còn bao gồm quá trình lọc nano pha hữu cơ cùng việc chưng cất sau đó ở bước c). Pha hữu cơ P2 (9) được tách bằng cách lọc nano (24) thành phần bị giữ lại (25) giàu heteropolyvonframat và phần thấm qua (26) nghèo heteropolyvonframat. Phần bị giữ lại (25) được tái tuần hoàn vào phản ứng của bước a). Phần thấm qua (26) được nạp vào quá trình chưng cất thứ ba (27) trong đó dòng S1 (28) được tạo ra dưới dạng sản phẩm đỉnh, gồm propen chưa phản ứng và propen oxit được tạo ra dưới dạng hợp chất trung gian. Dòng S1 (28) được tái tuần hoàn vào vòng phản ứng. Các chất có điểm sôi cao tan trong nước, ví dụ, các sản phẩm thoái biến của chất xúc tác chuyển pha, được tháo ra cùng với sản phẩm đáy (29) của quá trình chưng cất thứ ba này.

Fig.3 thể hiện phương án trong đó trình tự của quá trình lọc nano và quá trình chưng cất được đảo đổi ở bước c) khác với phương án được thể hiện trên

Fig.2 Theo phương án này, pha hữu cơ P2 (9) được nạp vào quá trình chưng cất thứ ba (27). Dòng S1 (28) được tạo ra dưới dạng sản phẩm đỉnh của quá trình chưng cất, gồm propen chưa phản ứng và propen oxit được tạo ra dưới dạng hợp chất trung gian, được tái tuần hoàn vào vòng phản ứng. Sản phẩm đáy (29) của quá trình chưng cất thứ ba được tách bằng cách lọc nano (24) thành phần bị giữ lại (25) giàu heteropolyvonframat và phần thấm qua (26) nghèo heteropolyvonframat. Phần bị giữ lại (25) được tái tuần hoàn vào phản ứng của bước a).

Fig.4 thể hiện phương án trong đó pha nước P1 được cho tiếp xúc một lần nữa với propen trong thiết bị phản ứng ở bước d) và 1,2-propandioli được tách ra khỏi pha nước thu được P3. Theo phương án này, pha nước P1 (8) được nạp vào vòng phản ứng thứ hai, mà propen đã được nạp (1) được đưa vào nó ở dạng lỏng và trong đó hỗn hợp hai pha lỏng thu được được tuần hoàn qua thiết bị phản ứng bổ sung (30) bằng bơm tuần hoàn. Một phần của hỗn hợp hai pha được tháo ra khỏi vòng phản ứng, nó tương ứng với lượng propen (1) và pha nước P1 (8) đã được nạp, và phần này được tách ra trong bình tách pha (31) thành pha nước P3 (32) và pha hữu cơ P4 (33). Pha hữu cơ P4 (33) được tái tuần hoàn vào vòng phản ứng của bước phản ứng a). 1,2-propandioli (20) được tách ra khỏi pha nước P3 (32) bằng cách lọc nano (10), quá trình hydro hoá có xúc tác (14), quá trình chưng cất thứ nhất (16) và quá trình chưng cất thứ hai (19), như được mô tả đối với pha nước P1 theo phương án được thể hiện trên Fig.1. Phần bị giữ lại (11) được tái tuần hoàn vào vòng phản ứng thứ nhất.

Các số chỉ dẫn

- | | |
|---|--|
| 1 | propen |
| 2 | hydro peroxit |
| 3 | hỗn hợp chất xúc tác |
| 4 | bơm tuần hoàn |
| 5 | thiết bị phản ứng kiểu ống chùm được làm nguội |
| 6 | hỗn hợp hai pha |
| 7 | bình tách pha |

- 8 pha nước P1
- 9 pha hữu cơ P2
- 10 lọc nano đối với pha nước
- 11 phần bị giữ lại của quá trình lọc nano 10
- 12 phần thấm qua của quá trình lọc nano 10
- 13 hydro
- 14 quá trình hydro hoá có xúc tác
- 15 phần thấm qua đã được hydro hoá 12
- 16 quá trình chưng cất thứ nhất
- 17 nước
- 18 sản phẩm đáy của quá trình chưng cất thứ nhất
- 19 quá trình chưng cất thứ hai
- 20 1,2-propandiol
- 21 các chất có điểm sôi cao
- 22 khí trơ
- 23 dòng khí chứa oxy
- 24 lọc nano đối với pha hữu cơ
- 25 phần bị giữ lại của quá trình lọc nano 24
- 26 phần thấm qua của quá trình lọc nano 24
- 27 quá trình chưng cất thứ ba
- 28 dòng gồm propen và propen oxit
- 29 sản phẩm đáy của quá trình chưng cất thứ ba
- 30 thiết bị phản ứng bổ sung
- 31 bình tách pha
- 32 pha nước P3
- 33 pha hữu cơ P4

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1

Tạo ra metyl este của axit béo đậu nành đã được epoxy hóa

750g metyl este của axit béo đậu nành, 115g nước đã được khử khoáng, 13,8g REWOQUAT® 3099 (dieste của axit béo thực vật bis-(2-hydroxypropyl)-đimetylmoni metylsulphat), 3,6 g natri vonframmat đihydrat và 1,2g axit phosphoric được nạp vào bình phản ứng dung tích 2,5 l. Ở 70°C và có khuấy, 540g dung dịch nước hydro peroxit 28% khối lượng được bổ sung vào trong khoảng thời gian trên 1 giờ cùng với việc khuấy. Hỗn hợp này được khuấy trong 1,5 giờ nữa ở 70°C, được làm nguội xuống 20°C và metyl este của axit béo đậu nành đã được epoxy hóa được tách bằng cách tách pha dưới dạng pha nhẹ.

Ví dụ 2

Tạo ra 1,2-propandiol từ propen và hydro peroxit với metyl este của axit béo đậu nành đã được epoxy hóa làm dung môi.

Phản ứng propen với hydro peroxit được thực hiện ở nhiệt độ 78°C và áp suất 4,2MPa trong thiết bị phản ứng kiểu vòng lặp thể tích 0,45 l, nó được vận hành với tốc độ tuần hoàn 90 kg/giờ. Nạp vào thiết bị phản ứng kiểu vòng lặp này propen với mức 140g/giờ, dung dịch nước 20% khối lượng hydro peroxit với mức 140 g/giờ, dung dịch nước chứa 10,0% khối lượng natri vonframmat đihydrat và 24,0% khối lượng axit phosphoric với mức 120 g/giờ, và hỗn hợp gồm 8,3% khối lượng REWOQUAT® 3099 và 91,7% khối lượng metyl este của axit béo đậu nành đã được epoxy hóa từ ví dụ 1 với mức 240 g/giờ. Hỗn hợp phản ứng hai pha được tháo ra khỏi thiết bị phản ứng kiểu vòng lặp với lượng tương ứng với các lượng đã nạp, hỗn hợp này được xả áp tới áp suất môi trường, khi đó propen đã được hoà tan nhả khí và sau đó các pha được tách. Sau 5 giờ vận hành, 301g hỗn hợp phản ứng được tháo ra trong vòng 30 phút và, sau khi tách pha, thu được 138g pha nước và 163g pha hữu cơ. Hàm lượng 1,2-propandiol trong pha hữu cơ được xác định bằng ¹H-NMR. Hàm lượng hydro peroxit trong pha nước được xác định bằng phương pháp chuẩn độ oxy hoá khử. Trong mẫu của pha nước, hydro peroxit được khử bởi việc bổ sung natri sulphit và sau đó các hàm lượng của 1,2-propandiol, hydroxyaxeton, sản phẩm cộng hydroxyaxeton bisulphit, sản phẩm

cộng axetaldehyt bisulphit, axit focmic và axit axetic được xác định bởi $^1\text{H-NMR}$ và $^{13}\text{C-NMR}$ nhờ sử dụng axit maleic làm chất chuẩn ngoại.

Pha nước gồm 60mmol/giờ của hydro peroxit, cho mức độ chuyển hoá của hydro peroxit là 93%. 26mmol/giờ của 1,2-propandiol (3%) được tạo ra trong pha hữu cơ và, trong pha nước, 377mmol/giờ (46%) của 1,2-propandiol, 5mmol/giờ của hydroxyaxeton (0,6%), 5mmol/giờ của axetaldehyt, 2mmol/giờ của axit axetic và 4mmol/giờ của axit focmic (các trị số trong ngoặc thể hiện hiệu suất tính theo hydro peroxit được sử dụng).

Ví dụ 3

Tạo ra 1,2-propandiol từ propen và hydro peroxit với metyl este của axit béo đậu nành đã được epoxy hóa làm dung môi

Ví dụ 2 được lặp lại, với mức dùng 60 g/giờ của propen, 140 g/giờ của dung dịch nước hydro peroxit 25,2% khối lượng, 220 g/giờ của dung dịch nước chứa 1,7% khối lượng natri vonframát đihydrat và 4,0% khối lượng axit phosphoric, và cả 160 g/giờ của hỗn hợp gồm 12,3% khối lượng REWOQUAT[®] 3099 và 87,7% khối lượng metyl este của axit béo đậu nành đã được epoxy hóa vào thiết bị phản ứng kiểu vòng lặp. Sau 5 giờ vận hành, 292g hỗn hợp phản ứng được tháo ra trong vòng 30 phút và, sau khi tách pha, thu được 204g pha nước và 88g pha hữu cơ.

Pha nước gồm 534mmol/giờ của hydro peroxit, cho mức độ chuyển hoá của hydro peroxit là 49%. 14mmol/giờ của 1,2-propandiol (1%) được tạo ra trong pha hữu cơ và, trong pha nước, 263mmol/giờ (25%) của 1,2-propandiol, 5mmol/giờ của hydroxyaxeton (0,4%), 5mmol/giờ của axetaldehyt, 2mmol/giờ của axit axetic và 4mmol/giờ của axit focmic.

Ví dụ 4

Tạo ra 1,2-propandiol từ propen và hydro peroxit với metyl este của axit béo đậu nành đã được epoxy hóa làm dung môi

Ví dụ 2 được lặp lại, với mức dùng 120 g/giờ của propen, 140 g/giờ của dung dịch nước hydro peroxit 25,1% khối lượng, 120 g/giờ của dung dịch nước chứa 10,1% khối lượng natri vonframat đihydrat và 24,0% khối lượng axit phosphoric, và cả 160 g/giờ của hỗn hợp gồm 8,3% khối lượng REWOQUAT® 3099 và 91,7% khối lượng metyl este của axit béo đậu nành đã được epoxy hóa vào thiết bị phản ứng kiểu vòng lặp. Sau 5 giờ vận hành, 305g hỗn hợp phản ứng được tháo ra trong vòng 30 phút và, sau khi tách pha, thu được 134g pha nước và 172g pha hữu cơ.

Pha nước gồm 74mmol/giờ của hydro peroxit, cho mức độ chuyển hoá của hydro peroxit là 93%. 27mmol/giờ của 1,2-propandiol (3%) được tạo ra trong pha hữu cơ và, trong pha nước, 457mmol/giờ (44%) của 1,2-propandiol, 8mmol/giờ của hydroxyaxeton (0,8%), 8mmol/giờ của axetaldehyt, 2mmol/giờ của axit axetic và 5mmol/giờ của axit focmic.

Ví dụ 5

Tạo ra 1,2-propandiol từ propen và hydro peroxit có tái tuần hoàn pha hữu cơ

Ví dụ 2 được lặp lại, nhưng sử dụng một phần của các pha hữu cơ đã gộp lại từ các ví dụ 2-4 thay cho metyl este của axit béo đậu nành đã được epoxy hóa, với mức dùng 30 g/giờ của propen, 93 g/giờ của dung dịch nước hydro peroxit 29,9% khối lượng, 40 g/giờ của dung dịch nước chứa 3,4% khối lượng natri vonframat đihydrat và 6,9% khối lượng axit phosphoric, và cả 160 g/giờ của hỗn hợp gồm 1,5% khối lượng REWOQUAT® 3099 và 98,5% khối lượng của các pha hữu cơ từ các ví dụ 2-4. Sau 5 giờ vận hành, 919g hỗn hợp phản ứng được tháo ra trong vòng 180 phút và, sau khi tách pha, thu được 421g pha nước và 498g pha hữu cơ.

Pha nước gồm 59mmol/giờ của hydro peroxit, cho mức độ chuyển hoá của hydro peroxit là 93%. 13mmol/giờ của 1,2-propandiol (2%) được tạo ra trong pha hữu cơ và, trong pha nước, 290mmol/giờ (35%) của 1,2-propandiol, 16mmol/giờ của hydroxyaxeton (2%), 7mmol/giờ của axetaldehyt, 6mmol/giờ của axit axetic và 9mmol/giờ của axit focmic.

Ví dụ 6

Tạo ra 1,2-propandiol từ propen và hydro peroxit có tái tuần hoàn pha hữu cơ

Ví dụ 5 được lặp lại, nhưng sử dụng dung dịch nước hydro peroxit 30,4% khối lượng. Sau 5 giờ vận hành, 1095 g hỗn hợp phản ứng được tháo ra trong vòng 210 phút và, sau khi tách pha, thu được 488g pha nước và 607g pha hữu cơ.

Pha nước gồm 62mmol/giờ của hydro peroxit, cho mức độ chuyển hoá của hydro peroxit là 93%. 14mmol/giờ của 1,2-propandiol (2%) được tạo ra trong pha hữu cơ và, trong pha nước, 288mmol/giờ (35%) của 1,2-propandiol, 17mmol/giờ của hydroxyaxeton (2%), 8mmol/giờ của axetaldehyt, 6mmol/giờ của axit axetic và 9mmol/giờ của axit focmic.

Ví dụ 7

Tách vonframmat ra khỏi nước và ra khỏi pha hữu cơ của hỗn hợp phản ứng epoxy hóa

Việc tách vonframmat bằng cách lọc nano được nghiên cứu trong mỗi trường hợp đối với các pha nước đã được gộp lại của các ví dụ 5 và 6 và các pha hữu cơ đã được gộp lại của các ví dụ 5 và 6.

Việc lọc nano được thực hiện dưới dạng lọc vuông góc trong bộ phận lọc có khuấy (METcell) của hãng Evonik MET. Việc tách vonframmat ra khỏi pha nước được thực hiện nhờ sử dụng màng lọc GE DK của hãng GE Water & Process Technologies hoặc màng lọc NanoProTM B-4022 của hãng AMS Technologies. Việc tách vonframmat ra khỏi pha hữu cơ được thực hiện nhờ sử dụng màng lọc PuraMem[®] S 600 của hãng Evonik MET hoặc màng lọc ONF-2 của hãng GMT Membrantechnik. Trước khi xác định khả năng giữ và khả năng thấm qua, các màng để lọc pha nước pha nước được điều hoà bằng nước và pha nước, và các màng để lọc pha nước pha hữu cơ được điều hoà bằng pha hữu cơ, với tốc độ khuấy 500 phút⁻¹ trong các điều kiện được mô tả trong bảng 1.

Bảng 1

Màng	Môi chất được lọc	Áp suất, MPa	Nhiệt độ, °C	Thời gian lọc, phút
GE DK	Nước	2,0	20	23
	pha nước	3,0	20	137
NanoPro™ B-4022	nước	2,0	20	40
	pha nước	3,0	20	160
PuraMem® S 600	pha hữu cơ	2,0	20	29
		3,0	20	114
ONF-2	pha hữu cơ	3,9	83	315

Các điều kiện lọc để xác định khả năng giữ và khả năng thấm qua được đưa ra trong các bảng 2-5 và các thử nghiệm lọc được thực hiện với tốc độ khuấy 500phút⁻¹. Các nồng độ của vonfram và nito trong pha được sử dụng (liều nạp), trong phần bị giữ lại và trong phần thấm qua và khả năng giữ đối với vonfram và chất xúc tác chuyển pha tính được từ chúng được đưa ra trong các bảng 6 và 7. Khả năng giữ được tính theo công thức: $1 - (\text{nồng độ phần thấm qua})/(\text{nồng độ phần bị giữ lại})$ ở từng thời điểm nhất định.

Bảng 2

Lọc 182g pha nước bằng màng lọc GE DK

Thời gian lọc, phút	Áp suất, MPa	Nhiệt độ, °C	Khối lượng tích lũy của phần thấm qua, g	Khả năng thấm qua, $\text{kg m}^{-2}\text{giờ}^{-1}\text{bar}^{-1}$
0	3,0	20	0	
63	3,0	20	18,0	0,11
129	3,0	20	36,1	0,11
205	3,0	20	54,4	0,10
285	3,0	20	72,5	0,10
372	3,0	20	89,3	0,09

Bảng 3

Lọc 180g pha nước bằng màng lọc NanoPro™ B-4022

Thời gian lọc, phút	Áp suất, MPa	Nhiệt độ, °C	Khối lượng tích lũy của phần thấm qua, g	Khả năng thấm qua, kg m ⁻² giờ ⁻¹ bar ⁻¹
0	4,5	20	0	
73	4,5	20	15,9	0,06
169	4,5	20	29,7	0,047
298	4,5	20	45,6	0,040
410	4,5	20	57,7	0,037

Bảng 4

Lọc 197g pha hữu cơ bằng màng lọc PuraMem® S 600

Thời gian lọc, phút	Áp suất, MPa	Nhiệt độ, °C	Khối lượng tích lũy của phần thấm qua, g	Khả năng thấm qua, kg m ⁻² giờ ⁻¹ bar ⁻¹
0	4,0	21	0	
385	4,0	81	22,1	0,017
745	4,0	81	40,4	0,016
1350	4,0	82	60,0	0,013
1985	3,9	80	75,9	0,011
2780	3,9	81	88,6	0,009

Bảng 5

Lọc 209g pha hữu cơ bằng màng lọc ONF-2

Thời gian lọc, phút	Áp suất, MPa	Nhiệt độ, °C	Khối lượng tích lũy của phần thấm qua, g	Khả năng thấm qua, kg m ⁻² giờ ⁻¹ bar ⁻¹
0	4,0	21	0	
930	4,0	82	22,8	0,007
1875	4,0	83	40,0	0,006
2940	3,9	82	57,5	0,005

Bảng 6

Lọc nano đối với pha nước

Màng	Mẫu được phân tích	Nồng độ vonfram, ppm	Nồng độ nitơ, ppm	Mức giữ vonfram, %	Mức giữ PTC, %
GE DK	Liệu nạp	66	84		
	Phần bị giữ lại sau 372 phút	100	155		
	Phần thấm qua sau 372 phút	n.d.	18	n.d.	84
NanoPro™ B-4022	Liệu nạp	66	84		
	Phần bị giữ lại sau 410 phút	70	100		
	Phần thấm qua sau 410 phút	22	25	69	75

n.d.: không xác định

Bảng 7

Lọc nano đối với pha hữu cơ

Màng	Mẫu được phân tích	Nồng độ vonfram, % khối lượng	Nồng độ nitơ, ppm	Mức giữ vonfram, %	Mức giữ PTC, %
PuraMem® S 600	Liệu nạp	2,1	1800		
	Phần bị giữ lại sau 46 phút	3,8	2950		
	Phần thấm qua sau 46 phút	0,4	450	89	85
ONF-2	Liệu nạp	2,1	1800		
	Phần bị giữ lại sau 49 phút	2,7	1850		
	Phần thấm qua sau 49 phút	0,5	18	81	99

Ví dụ 8

Tạo ra 1,2-propandiol từ propen và hydro peroxit với hỗn hợp chất thơm có 10 nguyên tử cacbon làm dung môi

Phản ứng propen với hydro peroxit được thực hiện ở nhiệt độ 78°C và áp suất 4,2MPa trong thiết bị phản ứng kiểu vòng lặp thể tích 0,5 l, nó được vận hành với tốc độ tuần hoàn 90 kg/giờ. Nạp vào thiết bị phản ứng kiểu vòng lặp này 90 g/giờ của propen, 140 g/giờ của dung dịch nước hydro peroxit 20,1% khối lượng, 120 g/giờ của dung dịch nước, chứa 10,1% khối lượng natri vonframát đihydrat, 24,0% khối lượng axit phosphoric và 1,5% khối lượng hydro peroxit, độ pH của nó đã được điều chỉnh tới 1,5 natri hydroxit rắn, và cả 240 g/giờ của hỗn hợp gồm 5,7% khối lượng trioctylamin và 94,3% khối lượng Hydrosol A 200 ND (hỗn hợp naptalen thấp và hợp chất thơm có 10 nguyên tử cacbon, DHC Solvent Chemie). Hỗn hợp phản ứng hai pha được tháo ra khỏi thiết bị phản ứng kiểu vòng lặp với lượng tương ứng với các lượng đã nạp, 262 g/giờ của pha nước được tách ra khỏi pha hữu cơ và pha khí trong bình tách pha thứ nhất ở 1,6MPa và 301 g/giờ của pha hữu cơ được tách ra khỏi pha khí trong bình tách pha thứ hai ở cùng áp suất. 50 NI/h của nitơ được nạp vào bình tách pha thứ hai, pha khí được loại bỏ qua van điều áp và hàm lượng oxy trong pha khí này được xác định nhờ sử dụng cảm biến oxy thuận từ. Không cần giảm áp, hàm lượng propen oxit trong pha hữu cơ được xác định bằng GC-MS. Độ pH và hàm lượng hydro peroxit trong pha nước được xác định bằng phương pháp chuẩn độ oxy hoá khử. Trong mẫu của pha nước, hydro peroxit được khử bởi việc bổ sung natri sulphit và sau đó các hàm lượng của 1,2-propandiol, dipropylen glycol, hydroxyaxeton, sản phẩm cộng hydroxyaxeton bisulphit, sản phẩm cộng axetaldehyt bisulphit, axit focmic và axit axetic được xác định bởi $^1\text{H-NMR}$ và $^{13}\text{C-NMR}$ nhờ sử dụng axit maleic làm chất chuẩn ngoại.

1mmol/giờ của oxy được tạo ra trong pha khí. Pha nước có độ pH bằng 2,0 và gồm 223mmol/giờ của hydro peroxit, cho mức độ chuyển hoá của hydro peroxit là 75%. 27mmol/giờ của propen oxit (3%) được tạo ra trong pha hữu cơ và, trong pha nước, 310mmol/giờ (35%) của 1,2-propandiol, 16mmol/giờ (2%) của dipropylen glycol, 13mmol/giờ của hydroxyaxeton (1,5%), 11mmol/giờ của axetaldehyt, 9mmol/giờ của axit axetic và 6mmol/giờ của axit focmic (các trị số trong ngoặc thể hiện hiệu suất tính theo hydro peroxit được sử dụng).

Ví dụ 9

Tạo ra 1,2-propandiol từ propen và hydro peroxit có tái tuần hoàn pha hữu cơ

Ví dụ 8 được lặp lại, với mức dùng vào thiết bị phản ứng kiểu vòng lặp 90 g/giờ của propen, 140 g/giờ của dung dịch nước hydro peroxit 20,3% khối lượng, 120 g/giờ của dung dịch nước, chứa 1,5% khối lượng natri vonframmat dihydrat, 3,5% khối lượng axit phosphoric và 0,1% khối lượng hydro peroxit, độ pH của nó đã được điều chỉnh tới 1,5 natri hydroxit rắn, và cả 240 g/giờ của hỗn hợp gồm 0,6% khối lượng trioctylamin và 99,4% khối lượng pha hữu cơ từ ví dụ 8 đã được giảm áp xuống áp suất môi trường.

8mmol/giờ của oxy được tạo ra trong pha khí. Pha nước có độ pH bằng 1,7 và gồm 124mmol/giờ của hydro peroxit, cho mức độ chuyển hoá của hydro peroxit là 85%. 25mmol/giờ của propen đioxit (3%) được tạo ra trong pha hữu cơ và, trong pha nước, 438mmol/giờ (52%) của 1,2-propandiol, 21mmol/giờ (2,5%) của dipropylen glycol, 24mmol/giờ của hydroxyaxeton (3%), 11mmol/giờ của axetalđehyt, 9mmol/giờ của axit axetic và 12mmol/giờ của axit focmic.

Ví dụ 10

Tạo ra 1,2-propandiol từ propen và hydro peroxit có tái tuần hoàn pha hữu cơ

Ví dụ 9 được lặp lại, sử dụng dung dịch nước hydro peroxit 20% khối lượng và pha hữu cơ từ ví dụ 9 đã được giảm áp xuống áp suất môi trường.

24mmol/giờ của oxy được tạo ra trong pha khí. Pha nước có độ pH bằng 1,8 và gồm 143mmol/giờ của hydro peroxit, cho mức độ chuyển hoá của hydro peroxit là 83%. 26mmol/giờ của propen đioxit (3%) được tạo ra trong pha hữu cơ và, trong pha nước, 394mmol/giờ (48%) của 1,2-propandiol, 19mmol/giờ (2,3%) của dipropylen glycol, 21mmol/giờ của hydroxyaxeton (2,5%), 12mmol/giờ của axetalđehyt, 10mmol/giờ của axit axetic và 6mmol/giờ của axit focmic.

Ví dụ 11

Tạo ra 1,2-propandiol từ propen và hydro peroxit, sử dụng hỗn hợp hợp chất thơm có 10 nguyên tử cacbon làm dung môi cùng với việc tách vonframat ra khỏi nước và pha hữu cơ

Ví dụ 10 được lặp lại, với mức dòng vào thiết bị phản ứng kiểu vòng lặp 120 g/giờ của propen, 140 g/giờ của dung dịch nước hydro peroxit 20,4% khối lượng, 120 g/giờ của dung dịch nước, chứa 16,1% khối lượng natri vonframat dihydrat, 25,6% khối lượng axit phosphoric và 1,5% khối lượng hydro peroxit, độ pH của nó đã được điều chỉnh tới 1,5 natri hydroxit rắn, và cả 320 g/giờ của hỗn hợp gồm 2,0% khối lượng trioctylamin và 98,0% khối lượng Hydrosol A 200 ND (hỗn hợp naptalen thấp và hợp chất thơm có 10 nguyên tử cacbon, DHC Solvent Chemie).

0,1mmol/giờ của oxy được tạo ra trong pha khí. Pha nước có độ pH bằng 2,0 và gồm 58mmol/giờ của hydro peroxit, cho mức độ chuyển hoá của hydro peroxit là 94%. 17mmol/giờ của propen oxit (2%) được tạo ra trong pha hữu cơ và, trong pha nước, 420mmol/giờ (50%) của 1,2-propandiol, 20mmol/giờ (2,4%) của dipropylen glycol, 12mmol/giờ của hydroxyaxeton (1%), 10mmol/giờ của axetaldehyt, 6mmol/giờ của axit axetic và 4mmol/giờ của axit focmic.

Sau khi xả áp hỗn hợp phản ứng và tách pha, việc tách vonframat bằng cách lọc nano được nghiên cứu riêng biệt đối với pha nước và pha hữu cơ thu được. Việc lọc nano được thực hiện dưới dạng lọc vuông góc trong bộ phận lọc có khuấy (METcell) của hãng Evonik MET. Việc tách vonframat ra khỏi pha nước được thực hiện nhờ sử dụng màng lọc GE DK của hãng GE Water & Process Technologies. Việc tách vonframat ra khỏi pha hữu cơ được thực hiện nhờ sử dụng màng lọc ONF-2 của hãng GMT Membrantechnik. Trước khi xác định khả năng giữ và khả năng thấm qua, các màng để lọc pha nước pha nước được điều hoà bằng nước và pha nước, và các màng để lọc pha nước pha hữu cơ được điều hoà bằng pha hữu cơ, với tốc độ khuấy 500phút⁻¹ trong các điều kiện được mô tả trong bảng 8.

Bảng 8

Màng	Môi chất được lọc	Áp suất, MPa	Nhiệt độ, °C	Thời gian lọc, phút
GE DK	Nước	3,0	20	17
	pha nước	3,0	20	438
ONF-2	pha hữu cơ	3,0	20	34

Các điều kiện lọc để xác định khả năng giữ và khả năng thấm qua được đưa ra trong các bảng 9 và 10 và các thử nghiệm lọc được thực hiện với tốc độ khuấy 500phút⁻¹. Các nồng độ của vonfram và nito trong pha được sử dụng (liệu nạp), trong phần bị giữ lại và trong phần thấm qua và khả năng giữ đối với vonfram và chất xúc tác chuyển pha tính được từ chúng được đưa ra trong các bảng 11 và 12. Khả năng giữ được tính theo công thức: 1-(nồng độ phần thấm qua)/(nồng độ phần bị giữ lại) ở từng thời điểm nhất định.

Bảng 9

Lọc 183g pha nước bằng màng lọc GE DK

Thời gian lọc, phút	Áp suất, MPa	Nhiệt độ, °C	Khối lượng tích lũy của phần thấm qua, g	Khả năng thấm qua, kg m ⁻² giờ ⁻¹ bar ⁻¹
0	3,0	24	0	
98	3,0	24	18,0	0,071
198	3,0	24	36,2	0,071
314	3,0	24	54,4	0,067
470	3,0	24	72,8	0,062
560	3,0	24	90,0	0,062

Bảng 10

Lọc 200g pha hữu cơ bằng màng ONF-2

Thời gian lọc, phút	Áp suất, MPa	Nhiệt độ, °C	Khối lượng tích lũy của phần thấm qua, g	Khả năng thấm qua, kg m ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹
0	3,0	25	0	
10	3,0	25	20,2	0,772
21	3,0	25	40,0	0,735
32	3,0	25	59,8	0,710
46	3,0	25	79,5	0,667

62	3,0	25	100,3	0,625
----	-----	----	-------	-------

Bảng 11

Lọc nano đối với pha nước

Màng	Mẫu được phân tích	Nồng độ vonfram, ppm	Nồng độ nitơ, ppm	Mức giữ vonfram, %	Mức giữ PTC, %
GE DK	Liệu nạp	21000	51		
	Phần bị giữ lại sau 560 phút	40000	58		
	Phần thấm qua sau 560 phút	2800	39	93	33

Bảng 12

Lọc nano đối với pha hữu cơ

Màng	Mẫu được phân tích	Nồng độ vonfram, ppm	Nồng độ nitơ, ppm	Mức giữ vonfram, %	Mức giữ PTC, %
ONF-2	Liệu nạp	15000	1650		
	Phần bị giữ lại sau 62 phút	29000	3300		
	Phần thấm qua sau 62 phút	7	210	99,998	94

Yêu cầu bảo hộ

1. Quy trình tạo ra 1,2-propandioli từ propen và hydro peroxit bao gồm các bước:
 - a) cho propen (1) phản ứng với hydro peroxit (2) với sự có mặt của hỗn hợp chất xúc tác (3) chứa chất xúc tác chuyển pha và heteropolyvonframat, trong đó phản ứng này được thực hiện trong hỗn hợp lỏng (6) gồm pha nước có độ pH tối đa là 6 và pha hữu cơ,
 - b) tách hỗn hợp hai pha (6) thu được ở bước a) thành pha nước P1 (8) và pha hữu cơ P2 (9) chứa propen oxit,
 - c) tái tuần hoàn propen oxit có mặt trong pha hữu cơ đã được tách P2 (9) vào phản ứng của bước a) và
 - d) tách 1,2-propandioli (20) ra khỏi pha nước P1 (8) đã được tách ra ở bước b).
2. Quy trình theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, heteropolyvonframat có mặt trong pha hữu cơ P2 (9) đã được tách ra ở bước c) được tái tuần hoàn vào phản ứng của bước a).
3. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, khác biệt ở chỗ, độ pH của pha nước ở bước a) được duy trì nằm trong khoảng từ 1,0 đến 3,5, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2,0 đến 3,0.
4. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 3, khác biệt ở chỗ, pha nước P1 (8) được tách bằng cách lọc nano (10) ở bước d) thành phần bị giữ lại (11) giàu heteropolyvonframat và phần thấm qua (12) nghèo heteropolyvonframat, phần bị giữ lại (11) được tái tuần hoàn vào phản ứng của bước a) và 1,2-propandioli (20) được tách ra khỏi phần thấm qua (12).
5. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 4, khác biệt ở chỗ, phản ứng của bước a) được thực hiện với sự có mặt của ít nhất một dung môi có điểm sôi lớn hơn 100°C và độ hoà tan trong nước ở 20°C nhỏ hơn 250mg/kg.

6. Quy trình theo điểm 5, khác biệt ở chỗ, dung môi này là metyl este của axit béo đã được epoxy hoá.

7. Quy trình theo điểm 5, khác biệt ở chỗ, dung môi này là hydrocacbon thơm đã được alkyl hoá có 8 tới 12 nguyên tử cacbon.

8. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 7, khác biệt ở chỗ, pha hữu cơ P2 (9) đã được tách ra ở bước b) được tái tuần hoàn hoàn toàn hoặc một phần vào phản ứng của bước a).

9. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 8, khác biệt ở chỗ, pha hữu cơ P2 (9) được tách hoàn toàn hoặc một phần bằng cách lọc nano (24) ở bước c) thành phần bị giữ lại (25) giàu heteropolyvonframat và phần thấm qua (26) nghèo heteropolyvonframat và phần bị giữ lại (25) được tái tuần hoàn vào phản ứng của bước a).

10. Quy trình theo điểm 9, khác biệt ở chỗ, pha hữu cơ P2 (9) được tách bằng cách lọc nano (24) thành phần bị giữ lại (25) giàu heteropolyvonframat và phần thấm qua (26) nghèo heteropolyvonframat, dòng S1 (28) gồm propen chưa phản ứng và propen oxit được tạo ra dưới dạng hợp chất trung gian được tách bởi bộ phận chưng cất (27) ra khỏi phần thấm qua (26) và dòng S1 này (28) được tái tuần hoàn vào phản ứng của bước a).

11. Quy trình theo điểm 9, khác biệt ở chỗ, pha hữu cơ P2 (9) được tách bởi bộ phận chưng cất (27) thành dòng S1 (28) chứa propen chưa phản ứng và propen oxit được tạo ra dưới dạng hợp chất trung gian, và cả dòng S2 (29) nghèo propen và propen oxit, dòng S2 (29) được tách bằng cách lọc nano (24) thành phần bị giữ lại (25) giàu heteropolyvonframat và phần thấm qua (26) nghèo

heteropolyvonframat và dòng S1 (28) được tái tuần hoàn vào phản ứng của bước a).

12. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 11, khác biệt ở chỗ, ở bước d), trước khi tách 1,2-propandiol, peroxit được loại bỏ bởi bộ phận hydro hoá có xúc tác (14).

13. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 12, khác biệt ở chỗ, pha nước P1 (8) đã được tách ra ở bước b) được cho tiếp xúc với propen lỏng (1) ở bước d) để tạo ra pha nước P3 (32) và pha hữu cơ P4 (33), pha hữu cơ P4 (33) được tái tuần hoàn vào phản ứng của bước a) và 1,2-propandiol được tách ra khỏi pha nước P3 (34).

14. Quy trình theo điểm 13, khác biệt ở chỗ, propen (1) được nạp vào quy trình này duy nhất ở bước d).

15. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 14, khác biệt ở chỗ, propen được dùng ở dạng hỗn hợp với propan.

16. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 15, khác biệt ở chỗ, bước a) được thực hiện một cách liên tục và nồng độ hydro peroxit trong pha nước nằm trong khoảng từ 0,1 đến 5% khối lượng.

17. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 16, khác biệt ở chỗ, bước a) được thực hiện một cách liên tục trong thiết bị phản ứng kiểu vòng lặp có các chi tiết bên trong cố định, và hỗn hợp lỏng (6) được dẫn qua thiết bị phản ứng kiểu vòng lặp với lưu lượng đủ để sinh ra dòng chảy rối trên các chi tiết bên trong này.

18. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 17, khác biệt ở chỗ, heteropolyvonframat là polyvolframphosphat.

19. Quy trình theo điểm 18, khác biệt ở chỗ, polyvolframphosphat ở bước a) được tạo ra tại chỗ từ axit phosphoric và natri vonframat.

20. Quy trình theo điểm 19, khác biệt ở chỗ, axit phosphoric và natri vonframat được sử dụng với tỷ lệ mol nằm trong khoảng từ 1:2 đến 10:1.

21. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 20, khác biệt ở chỗ, chất xúc tác chuyển pha chứa ít nhất một muối có ion amoni bậc ba hoặc bậc bốn có công thức cấu trúc $R^1R^2R^3R^4N^+$, trong đó

R^1 là nhóm $Y-O(C=O)R^5$, trong đó Y là một nhóm trong số các nhóm CH_2CH_2 , $CH(CH_3)CH_2$ và $CH_2CH(CH_3)$ và R^5 là nhóm alkyl hoặc nhóm alkenyl có 11 tới 21 nguyên tử cacbon,

R^2 là hydro hoặc nhóm alkyl có 1 tới 4 nguyên tử cacbon và

mỗi R^3 và R^4 độc lập là R^1 , nhóm alkyl có 1 tới 4 nguyên tử cacbon hoặc $Y-OH$.

22. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 21, khác biệt ở chỗ, bước b) được thực hiện với sự có mặt của pha khí và hàm lượng oxy của pha khí này được duy trì ở mức nhỏ hơn 7% thể tích bằng cách nạp khí trơ (22) và tháo ra dòng khí (23).

Fig.1

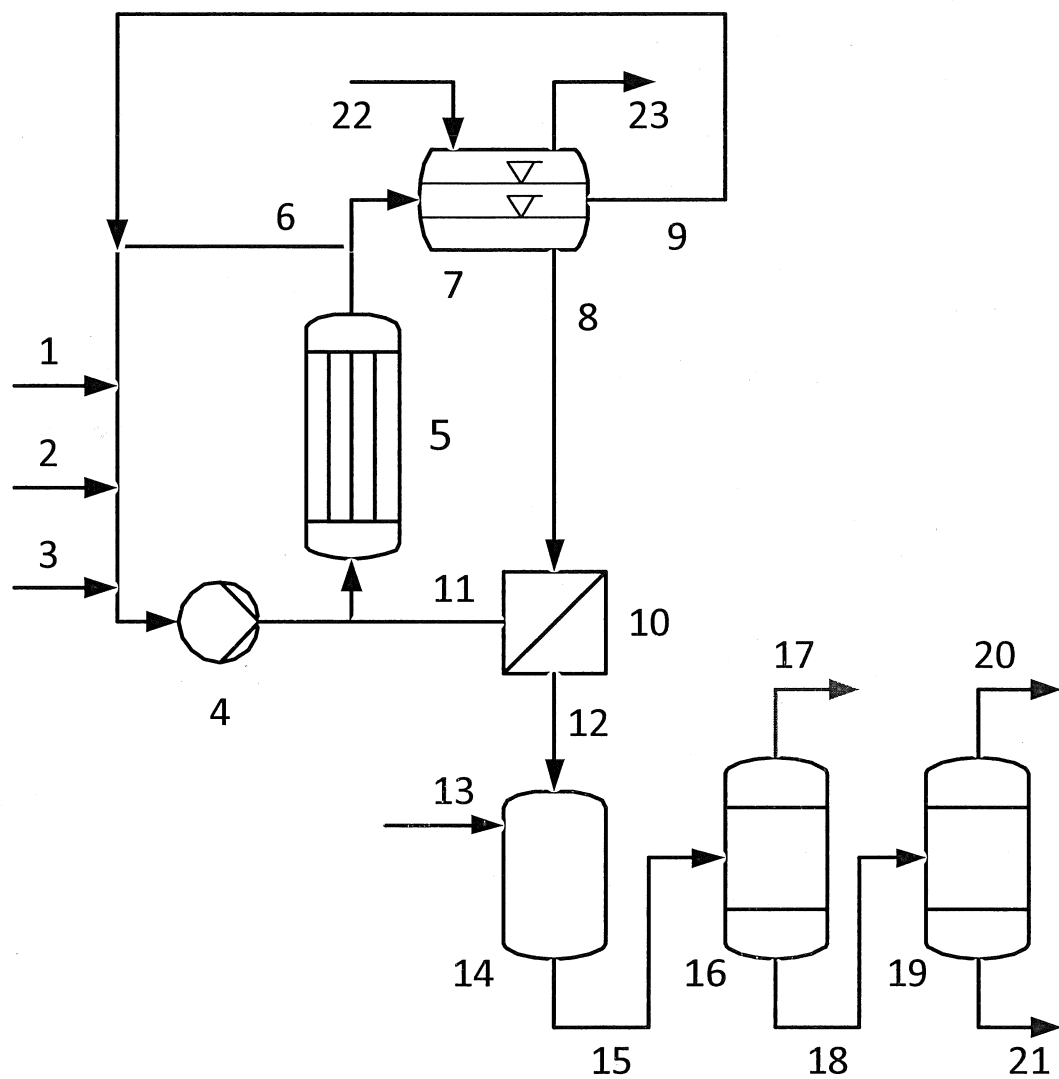


Fig.3

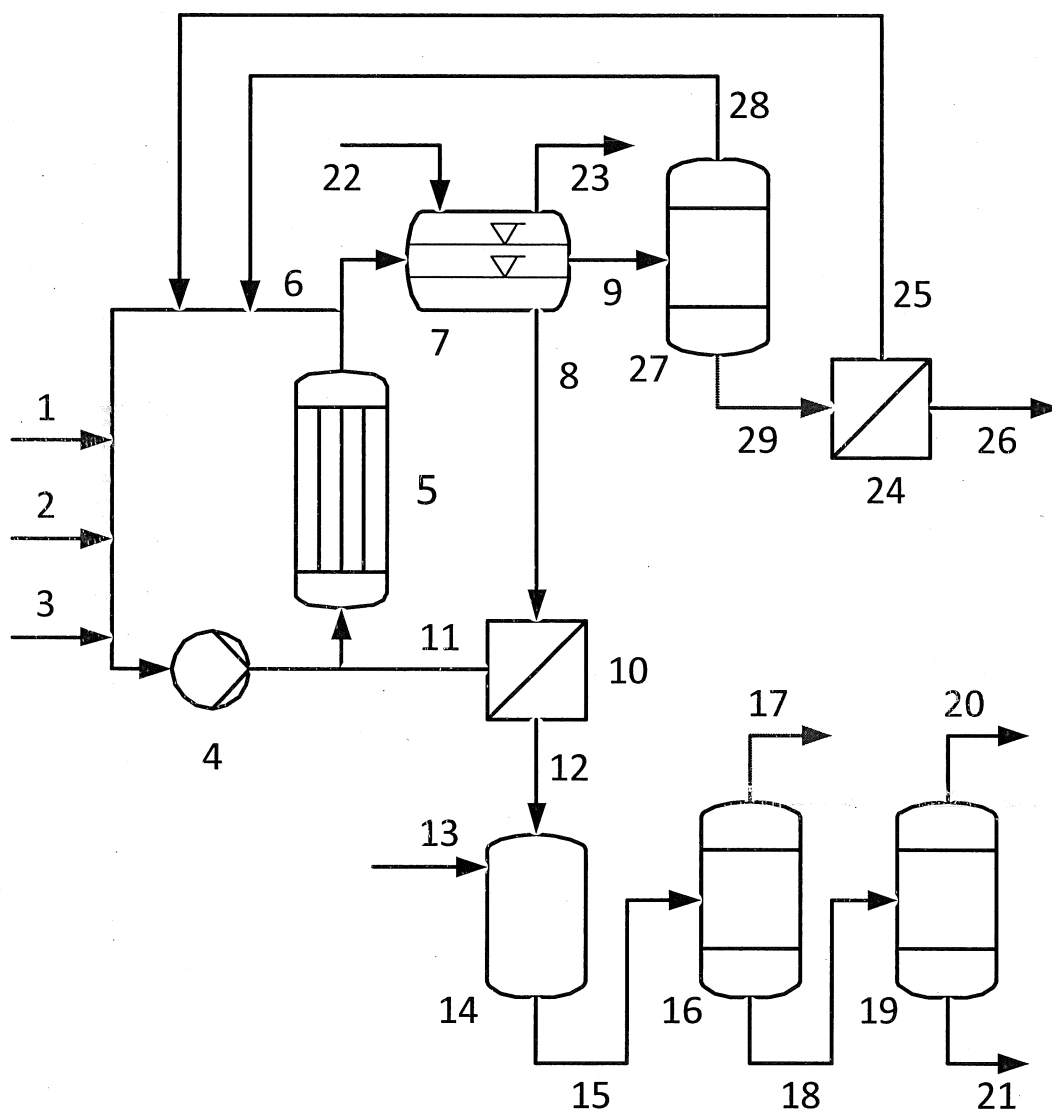


Fig.4

