



(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)



1-0030918

(51)⁸ C07D 301/12

(13) B

(21) 1-2018-03628

(22) 06/01/2017

(86) PCT/EP2017/050236 06/01/2017

(87) WO2017/125266 27/07/2017

(30) 16151786.7 19/01/2016 EP

(45) 25/01/2022 406

(43) 25/10/2018 367A

(73) 1. EVONIK OPERATIONS GMBH (DE)

Rellinghauser Straße 1-11, 45128 Essen, Germany

2. THYSSENKRUPP INDUSTRIAL SOLUTIONS AG (DE)

ThyssenKrupp Allee 1, 45143 Essen, Germany

(72) SCHMIDT Franz (DE); DAUTH Nico (DE); PASCALY Matthias (DE).

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

(54) QUY TRÌNH EPOXY HÓA OLEFIN

(57) Sáng chế đề xuất quy trình epoxy hóa olefin bằng hydro peroxit với sự có mặt của dung môi, trong đó hỗn hợp gồm olefin, dung dịch nước hydro peroxit và dung môi liên tục được cho đi qua tầng cố định của chất xúc tác epoxy hóa chứa titan zeolit, việc bổ sung chất cànghoá vào dung dịch nước hydro peroxit trước khi trộn nó với dung môi làm giảm hoặc ngăn ngừa sự hình thành của các chất lắng trên chất xúc tác và sự tắc nghẽn của các vòi phun của bộ phân phối chất lỏng.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình epoxy hóa olefin trong đó hỗn hợp gồm olefin, hydro peroxit và dung môi liên tục được cho đi qua tầng cố định của chất xúc tác epoxy hóa chứa titan zeolit.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Quy trình epoxy hóa olefin trong pha lỏng bằng hydro peroxit được xúc tác bởi tầng cố định của chất xúc tác titan silicalit là đã biết từ EP 0 100 119 A1. Phản ứng này thường được thực hiện trong dung môi metanol để đạt được tốc phản ứng và độ chọn lọc sản phẩm cao. Quá trình epoxy hóa liên tục đạt được bởi việc cho hỗn hợp gồm olefin, hydro peroxit và metanol đi qua tầng cố định của chất xúc tác epoxy hóa, như được mô tả trong WO 99/28029, WO 01/10855 và EP 1 085 017 A1.

EP 757 045 A1 mô tả quy trình epoxy hoá trong đó olefin được cho phản ứng với hydro peroxit với sự có mặt của chất xúc tác kiểu rây phân tử chứa titan và muối, trong đó xu hướng chất xúc tác tạo ra oxy khi nó bị lão hoá bởi sự phân huỷ không chọn lọc hydro peroxit có thể tránh được bằng cách bổ sung chất càng hoá. Axit polyphosphonic cũng như các muối kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ và amoni của chúng có thể được dùng làm các chất càng hoá. EP 757 045 A1 đề cập đến quy trình epoxy hóa propen trong thiết bị phản ứng kiểu thùng khuấy liên tục bằng cách sử dụng sản phẩm ép đùn chứa titan silicalit TS-1, nơi axit aminotrimetylenphosphonic được bổ sung vào dòng nạp chứa 2,5% khối lượng hydro peroxit, 73% khối lượng isopropanol, 24% khối lượng nước, 0,2% khối lượng metanol, 0,29% khối lượng axit axetic và 0,1% khối lượng axit formic.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Đã phát hiện ra rằng trong quá trình vận hành kéo dài quy trình epoxy liên tục như vậy, các chất lắng có thể tạo ra trên chất xúc tác mà không được loại bỏ bởi các phương pháp tái sinh chất xúc tác thông thường bao gồm việc rửa bằng dung môi hoặc làm nóng. Các chất lắng này làm giảm hoạt tính xúc tác và có thể

khiến cho có sự phân phối không đều chất lỏng trong tầng cố định của chất xúc tác, dẫn đến profin nhiệt độ không đều trong tầng cố định này làm giảm độ chọn lọc đối với epoxit. Khi thiết bị phản ứng kiểu ống chùm được sử dụng và hỗn hợp gồm hydro peroxit và dung môi được phân phối vào các ống qua các vòi phun của bộ phân phối chất lỏng, các chất lỏng tương tự có thể tạo ra hoặc tích tụ ở các vòi phun và sự tắc nghẽn của các vòi phun bởi các chất lỏng có thể dẫn đến sự phân bố không đều chất lỏng vào các ống riêng biệt.

Cũng đã phát hiện ra rằng sự tạo ra các chất lỏng như vậy có thể được giảm hoặc được tránh bằng cách bổ sung chất càn hoá vào dung dịch nước hydro peroxit trước khi trộn nó với dung môi.

Do đó, mục đích của sáng chế là đề xuất quy trình epoxy hóa olefin bằng hydro peroxit với sự có mặt của dung môi, trong đó hydro peroxit được sử dụng dưới dạng dung dịch nước hydro peroxit, chất càn hoá được bổ sung vào dung dịch nước hydro peroxit trước khi nó được trộn với dung môi, và hỗn hợp gồm olefin, dung môi và hydro peroxit cùng với chất càn hoá liên tục được bổ sung vào được cho đi qua tầng cố định của chất xúc tác epoxy hóa chứa titan zeolit.

Mô tả chi tiết sáng chế

Trong quy trình theo sáng chế, hỗn hợp gồm olefin, hydro peroxit và dung môi liên tục được cho đi qua tầng cố định của chất xúc tác epoxy hóa chứa titan zeolit.

Tốt hơn, nếu olefin là olefin không có mạch nhánh, tốt hơn nữa là olefin có 2 đến 6 nguyên tử cacbon không có mạch nhánh. Olefin này có thể được thế, ví dụ, như ở alyl clorua. Tốt nhất, nếu olefin này là propen. Propen có thể được sử dụng ở dạng đã trộn với propan, tốt hơn là với tỷ lệ mol giữa propan và propen nằm trong khoảng từ 0,001 đến 0,15 và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,08 đến 0,12.

Hydro peroxit dùng trong quy trình theo sáng chế là dung dịch nước hydro peroxit. Tốt hơn, nếu dung dịch nước hydro peroxit có nồng độ hydro peroxit nằm trong khoảng từ 20 đến 85% khối lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 40 đến 70% khối lượng. Tốt hơn, nếu tổng lượng nước và hydro peroxit lớn hơn 95% khối lượng, tốt hơn nữa là lớn hơn 99% khối lượng. Tốt hơn, nếu dung dịch nước hydro peroxit này chứa axit phosphoric hoặc muối kim loại kiềm hoặc muối amoni

của axit phosphoric, và tốt nhất là chứa axit phosphoric với nồng độ nằm trong khoảng từ 50 đến 1000ppm theo khối lượng. Dung dịch nước hydro peroxit cũng có thể bao gồm axit pyrophosphoric hoặc muối kim loại kiềm hoặc muối amoni của axit pyrophosphoric.

Tốt hơn, nếu dung dịch nước hydro peroxit được tạo ra bởi quy trình antraquinon. Quy trình antraquinon dùng dung dịch xử lý chứa ít nhất một 2-alkylantraquinon, 2-alkyltetra hydroantraquinon hoặc hỗn hợp của cả hai chất này, dưới đây được gọi là các quinon, và ít nhất một dung môi để hoà tan quinon và hydroquinon. Tốt hơn, nếu 2-alkylantraquinon là 2-etylantraquinon (EAQ), 2-amylantraquinon (AAQ) hoặc 2-(4-metylpentyl)-antraquinon (IHAQ) và tốt hơn nữa là hỗn hợp của EAQ với AAQ và/hoặc IHAQ trong đó phần mol của các quinon mang nhóm etyl nằm trong khoảng từ 0,05 đến 0,95. Tốt hơn, nếu dung dịch xử lý này còn bao gồm các 2-alkyltetra hydroantraquinon tương ứng và tốt hơn, nếu tỷ lệ giữa tổng lượng 2-alkyltetra hydroantraquinon và 2-alkyltetra hydroantra hydroquinon và tổng lượng 2-alkylantraquinon và 2-alkylantra hydroquinon được duy trì nằm trong khoảng từ 1 đến 20 bằng cách điều chỉnh các điều kiện trong bước hydro hoá và tái sinh được áp dụng trong quy trình antraquinon này. Tốt hơn, nếu dung dịch xử lý này là hỗn hợp của các alkylbenzen có 9 hoặc 10 nguyên tử cacbon làm dung môi cho các antraquinon và ít nhất một dung môi phân cực được chọn từ diisobutylcarbinol (DiBC), methylcyclohexylacetat (MCA), trioctylphosphat (TOP), tetrabutylure (TBU) và N-octylcaprolactam làm dung môi cho các antra hydroquinon, DiBC, MCA và TOP là được ưu tiên và TOP là được ưu tiên nhất.

Quy trình antraquinon này là một quy trình kiểu tuần hoàn, bao gồm công đoạn hydro hoá, nơi hydro được phản ứng với dung dịch xử lý với sự có mặt của chất xúc tác hydro hoá để chuyển hoá ít nhất một phần của quinon thành hydroquinon tương ứng, sau đó là công đoạn oxy hóa, nơi dung dịch xử lý đã được hydro hoá chứa hydroquinon được phản ứng với oxy để tạo ra hydro peroxit và quinon, và công đoạn chiết, nơi hydro peroxit được chiết ra khỏi dung dịch xử lý đã được oxy hoá bằng nước để tạo ra dung dịch nước của hydro peroxit, cùng dung dịch xử lý đã được chiết được quay vòng trở lại công đoạn hydro hoá để hoàn thành vòng phản ứng.

Ở công đoạn hydro hoá, dung dịch xử lý được phản ứng với hydro với sự có mặt của chất xúc tác hydro hoá dị thể. Trong khi phản ứng, toàn bộ hoặc một phần của các quinon được chuyển hoá thành các hydroquinon tương ứng. Tất cả các chất xúc tác hydro hoá này đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật đối với quy trình tuần hoàn anthraquinon có thể được sử dụng làm chất xúc tác trong công đoạn hydro hoá này. Các chất xúc tác kim loại quý có hợp phần chính là paladi là được ưu tiên. Các chất xúc tác này có thể được sử dụng dưới dạng các chất xúc tác kiểu tầng cố định hoặc các chất xúc tác dạng huyền phù và các chất xúc tác dạng huyền phù này có thể là các chất xúc tác không được mang, như muối than paladi, hoặc là các chất xúc tác được mang, với các chất xúc tác được mang dạng huyền phù là được ưu tiên. SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 và các hỗn hợp oxit của chúng, cũng như các zeolit, BaSO_4 hoặc các polysiloxan, có thể được sử dụng làm chất mang cho các chất xúc tác kiểu tầng cố định hoặc các chất xúc tác dạng huyền phù được mang, với các hỗn hợp oxit TiO_2 và $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ là được ưu tiên. Các chất xúc tác dưới dạng các sản phẩm đúc dạng đặc hoặc dạng xốp tổ ong, có bề mặt của chúng được phủ bằng kim loại quý, cũng có thể được sử dụng. Quá trình hydroation có thể được thực hiện trong các thiết bị phản ứng kiểu thùng có khuấy, thiết bị phản ứng kiểu ống, thiết bị phản ứng kiểu tầng cố định, thiết bị phản ứng kiểu tuần hoàn hoặc thiết bị phản ứng kiểu khí nén mà có thể được trang bị các cơ cấu để phân phối hydro trong dung dịch xử lý, như thiết bị khuấy tĩnh hoặc vòi phun. Tốt hơn là, thiết bị phản ứng kiểu ống có sự tái tuần hoàn và vòi phun Venturi dùng để phun hydro vào liệu cấp của thiết bị phản ứng đã biết từ WO 02/34668 được sử dụng. Quá trình hydro hoá được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20 đến 100°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 45 đến 75°C, và áp suất nằm trong khoảng từ 0,1MPa đến 1MPa, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,2MPa đến 0,5MPa. Tốt hơn, nếu quá trình hydro được thực hiện theo cách sao cho hầu như toàn bộ hydro được đưa vào thiết bị phản ứng hydro hoá được tiêu thụ với một lần chuyển qua thiết bị phản ứng. Tốt hơn, nếu tỷ lệ giữa hydro và dung dịch xử lý nạp vào thiết bị phản ứng hydro hoá được chọn để chuyển hoá từ 30 tới 80% của các quinon thành các hydroquinon tương ứng. Nếu hỗn hợp gồm các 2-alkylantraquinon và các 2-alkyltetra hydroantraquinon được sử dụng, thì tốt hơn, nếu tỷ lệ giữa hydro và dung dịch xử lý được chọn để sao cho chỉ các 2-alkyltetra hydroantraquinon được

chuyển hoá thành các hydroquinon và các 2-alkylantraquinon vẫn giữ nguyên ở dạng quinon.

Ở bước oxy hóa, dung dịch xử lý đã được hydro hoá được phản ứng với khí chứa oxy, tốt hơn là với không khí hoặc với không khí đã được làm giàu oxy. Tất cả các thiết bị phản ứng oxy hóa đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật đối với quy trình antraquinon này có thể được sử dụng để oxy hóa, các cột sỏi bọt được vận hành theo kiểu dòng song song là được ưu tiên. Cột sỏi bọt này có thể là không có các kết cấu bên trong, nhưng tốt hơn là có các cơ cấu phân phối dưới dạng cột nhồi hoặc các đĩa sàng, tốt nhất là các đĩa sàng kết hợp với các bộ làm nguội trong. Quá trình oxy hóa được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 30 đến 70°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 40 đến 60°C. Tốt hơn, nếu quá trình oxy hóa này được thực hiện với lượng dư oxy để chuyển hoá trên 90%, tốt hơn là trên 95%, của các hydroquinon thành dạng quinon.

Ở công đoạn chiết, dung dịch xử lý đã được oxy hoá chứa hydro peroxit đã được hoà tan được chiết bằng dung dịch nước để tạo ra dung dịch nước hydro peroxit và dung dịch xử lý đã được oxy hóa và đã được chiết hầu như không có hydro peroxit. Tốt hơn, nếu nước đã được khử ion, mà có thể tùy ý chứa các chất phụ gia để làm ổn định hydro peroxit, điều chỉnh độ pH và/hoặc bảo vệ chống ăn mòn, được sử dụng cho việc chiết hydro peroxit. Tốt hơn, nếu dung dịch nước được dùng cho việc chiết hydro peroxit ra khỏi dung dịch xử lý có chứa axit phosphoric với nồng độ nằm trong khoảng từ 50 đến 500ppm theo khối lượng. Tốt hơn, nếu quá trình chiết này được thực hiện trong cột chiết liên tục kiểu dòng ngược, cột kiểu đĩa sàng là được ưu tiên nhất. Dung dịch nước hydro peroxit được tạo ra bằng cách chiết có thể được sử dụng trực tiếp trong quá trình epoxy hóa hoặc có thể được cô đặc bằng cách chưng cất loại nước ở áp suất thấp, tốt hơn là tới a nồng độ nằm trong khoảng từ 40 đến 70% khối lượng. Dung dịch nước hydro peroxit được tạo ra bằng cách chiết cũng có thể được tinh chế, tốt hơn là bằng cách rửa bằng dung môi, tốt hơn là dung môi có mặt trong dung dịch xử lý.

Tốt hơn, nếu quy trình antraquinon này bao gồm ít nhất một công đoạn bổ sung để tái sinh dung dịch xử lý, nơi các sản phẩm phụ được tạo ra trong quy trình được chuyển hóa trở lại thành các quinon. Việc tái sinh này được thực hiện bằng cách xử lý dung dịch xử lý đã được hydro bằng nhôm oxit hoặc natri hydroxit, tốt

hơn là nhờ sử dụng dòng nhánh vào quy trình tuần hoàn. Ngoài việc tái sinh dung dịch xử lý đã được hydro hoá, dung dịch xử lý đã được oxy hoá và chiết này có thể tái tạo trong dòng nhánh nhờ sử dụng nhôm oxit, natri hydroxit hoặc amin hữu cơ. Các phương pháp thích hợp để tái sinh dung dịch xử lý trong quy trình antraquinon là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Trong quy trình theo sáng chế, olefin được phản ứng với hydro peroxit trong dung môi. Thích hợp là tất cả các dung môi không bị oxy hóa hoặc chỉ bị oxy hóa ở mức độ nhỏ bởi hydro peroxit trong các điều kiện phản ứng được chọn và hoà tan trong nước với lượng nhỏ hơn 10% khối lượng. Các dung môi có khả năng trộn lẫn hoàn toàn với nước là được ưu tiên. Các dung môi thích hợp gồm các rượu, như metanol, etanol hoặc tert-butanol; glycol, như etylen glycol, 1,2-propandirol hoặc 1,3-propandirol; các ete vòng, như tetra hydrofuran, dioxan hoặc propylen oxit; các glycol ete, như etylen glycol monometyl ete, etylen glycol monoetyl ete, etylen glycol monobutyl ete hoặc propylen glycol monometyl ete; các keton, như axeton hoặc 2-butanon; và các nitril, như axetonitril và proprionitril. Tốt hơn là, dung môi này là dung môi metanol. Dung môi metanol này có thể là metanol loại kỹ thuật, dòng dung môi metanol được thu hồi trong quá trình xử lý hỗn hợp phản ứng epoxy hóa hoặc hỗn hợp của cả hai chất này. Dung môi metanol này có thể chứa các dung môi khác với lượng nhỏ, như etanol, với lượng các dung môi như vậy tốt hơn là nhỏ hơn 2% khối lượng. Tốt hơn, nếu dung môi được sử dụng trong quá trình epoxy hóa với tỷ lệ khối lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 20 so với tổng lượng nước và hydro peroxit.

Tốt hơn, nếu olefin được sử dụng với tỷ lệ mol giữa olefin và hydro peroxit nằm trong khoảng từ 1,1:1 đến 30:1, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 2:1 đến 10:1 và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 3:1 đến 5:1. Tốt hơn, nếu phản ứng epoxy hóa được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20 đến 80°C, tốt hơn nữa là ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 25 đến 60°C. Tốt hơn, nếu phản ứng epoxy hóa được thực hiện ở áp suất lớn hơn áp suất hơi của olefin ở nhiệt độ phản ứng nhằm duy trì olefin hòa tan trong dung môi hoặc có mặt dưới dạng pha lỏng riêng biệt. Tốt hơn, nếu phản ứng epoxy hóa được thực hiện cùng với việc bổ sung amoniac vào để cải thiện độ chọn lọc epoxit như được mô tả trong EP 0 230 949 A2. Tốt hơn, nếu

amoniac được bổ sung vào với lượng nằm trong khoảng từ 100 đến 3000ppm tính theo khối lượng của hydro peroxit.

Khi olefin là propen, thì áp suất trong phản ứng epoxy hóa tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1,9 đến 5,0MPa, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 2,1 đến 3,6MPa và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 2,4 đến 2,8MPa. Tốt hơn, nếu propen được sử dụng với lượng dư đủ để duy trì pha lỏng bổ sung giàu propen trong toàn bộ phản ứng epoxy hóa. Việc sử dụng lượng dư propen ở áp suất cao cho phép có được tốc phản ứng và mức độ chuyển hóa hydro peroxit cao và đồng thời có độ chọn lọc cao đối với propen oxit.

Hỗn hợp gồm olefin, hydro peroxit và dung môi liên tục được cho đi qua tầng cố định của chất xúc tác epoxy hóa chứa titan zeolit. Các titan zeolit thích hợp chứa các nguyên tử titan trên các vị trí mạng tinh thể silic. Tốt hơn là, chất xúc tác titan silicalit được sử dụng, tốt hơn là có cấu trúc tinh thể kiểu MFI hoặc MEL. Tốt nhất là chất xúc tác titan silicalit 1 có cấu trúc MFI đã biết từ EP 0 100 119 A1, được sử dụng. Tốt hơn, nếu chất xúc tác titan silicalit được sử dụng dưới dạng chất xúc tác đã được tạo hình dưới dạng hạt, sản phẩm ép đùn hoặc các sản phẩm đã được tạo hình khác. Chất xúc tác đã được tạo hình có thể chứa 1 tới 99% chất kết dính hoặc chất mang, tất cả các chất kết dính và chất mang thích hợp không phản ứng với hydro peroxit hoặc với propen oxit trong các điều kiện phản ứng được sử dụng cho quá trình epoxy hóa, silic oxit là được ưu tiên làm chất kết dính. Các sản phẩm ép đùn có đường kính nằm trong khoảng từ 1 đến 5mm được ưu tiên sử dụng làm các chất xúc tác. Lượng chất xúc tác được sử dụng có thể thay đổi trong một khoảng rộng và tốt hơn nếu được chọn để sao cho mức tiêu thụ hydro peroxit lớn hơn 90%, tốt hơn là lớn hơn 95%, đạt được trong khoảng thời gian 1 phút tới 5 giờ trong các điều kiện phản ứng epoxy hóa được áp dụng.

Tốt hơn, nếu quá trình epoxy hóa được thực hiện trong thiết bị phản ứng kiểu tầng cố định được trang bị phương tiện làm nguội và được làm nguội bằng môi chất làm nguội lỏng. Khi olefin là propen, thì profin nhiệt độ dọc theo chiều dài của tầng cố định của chất xúc tác được ưu tiên điều chỉnh để duy trì dọc theo 70 tới 98%, tốt hơn là dọc theo 80 tới 95% chiều dài của tầng cố định của chất xúc tác nhiệt độ phản ứng nhỏ hơn 5°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 3°C. Tốt hơn, nếu nhiệt độ của môi chất làm nguội nạp vào phương tiện làm nguội được

điều chỉnh tới một trị số thấp hơn 3 tới 13°C so với nhiệt độ tối đa trong tầng cố định của chất xúc tác. Tốt hơn, nếu hỗn hợp phản ứng epoxy hóa được cho đi qua tầng chất xúc tác theo kiểu xuôi dòng, tốt hơn là với vận tốc mặt nằm trong khoảng từ 1 đến 100 m/giờ, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 5 đến 50 m/giờ, được ưu tiên nhất là nằm trong khoảng từ 5 đến 30 m/giờ. Vận tốc mặt được xác định là tỷ số của lưu lượng theo thể tích/mặt cắt của tầng chất xúc tác. Ngoài ra, được ưu tiên nếu chuyển hỗn hợp phản ứng qua tầng chất xúc tác với vận tốc dòng chảy trong không gian tính theo giờ của chất lỏng (LHSV) nằm trong khoảng từ 1 đến 20 h⁻¹, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1,3 đến 15 h⁻¹. Đặc biệt được ưu tiên nếu duy trì tầng chất xúc tác ở trạng thái tầng ba pha trong khi phản ứng epoxy hóa. Các điều kiện thích hợp để duy trì trạng thái tầng ba pha trong phản ứng epoxy hóa này đã được mô tả trong WO 02/085873 ở trang 8, dòng 23 tới trang 9, dòng 15. Khi olefin là propen, thì tốt nhất nếu phản ứng epoxy hóa được thực hiện với tầng cố định của chất xúc tác được duy trì ở trạng thái tầng ba pha ở áp suất gần với áp suất hơi của propen ở nhiệt độ phản ứng, nhờ sử dụng lượng dư propen tạo ra hỗn hợp phản ứng gồm hai pha lỏng, là pha giàu dung môi và pha giàu propen. Hai hoặc nhiều thiết bị phản ứng kiểu tầng cố định có thể được vận hành theo kiểu song song hoặc nối tiếp nhau để có thể cho phép vận hành quy trình epoxy hoá liên tục khi tái sinh chất xúc tác epoxy hóa. Việc tái sinh chất xúc tác epoxy hóa có thể được thực hiện bằng cách nung, bằng cách xử lý bằng khí nóng, tốt hơn là khí chứa oxy hoặc bằng cách rửa bằng dung môi, tốt hơn là bằng cách tái sinh định kỳ đã được mô tả trong WO 2005/000827. Các phương pháp tái sinh khác nhau cũng có thể được kết hợp.

Trong quy trình theo sáng chế, chất càn hoá được bổ sung vào dung dịch nước hydro peroxit trước khi được trộn với dung môi. Tốt hơn, nếu chất càn hoá được bổ sung vào trước khi dung dịch nước hydro peroxit được trộn với ít nhất là 50% dung môi để dùng cho phản ứng olefin với hydro peroxit, tốt hơn nữa là với ít nhất là 80% dung môi. Về nguyên tắc, hợp chất bất kỳ có khả năng phối trí với ion Fe³⁺ qua ít nhất hai nguyên tử phối trí có thể được sử dụng làm chất càn hoá. Tốt hơn là, axit hydroxycarboxylic, tức là hợp chất chứa nhóm axit carboxylic và nhóm hydroxyl trên cùng một nguyên tử cacbon hoặc trên các nguyên tử cacbon cạnh nhau, axit polycarboxylic, tức là hợp chất chứa ít nhất hai nhóm axit

carboxylic, hoặc axit polyphosphonic, tức là hợp chất chứa ít nhất hai nhóm axit phosphonic, hoặc muối kim loại kiềm hoặc muối amoni của axit hydroxycarboxylic, axit polycarboxylic hoặc axit polyphosphonic được dùng làm chất càn hoá. Axit polyphosphonic và các muối kim loại kiềm và amoni của chúng được đặc biệt ưu tiên, và các axit polyphosphonic là được ưu tiên nhất. Các chất càn hoá axit hydroxycarboxylic và axit polycarboxylic thích hợp gồm axit malic, axit gluconic, axit tartaric, axit citric, axit oxalic, axit succinic, axit iminodisuccinic, axit β -alanindiacetic, axit methylglycindiacetic, axit nitrilotriacetic và axit ethylenediaminetetraacetic. Các chất càn hoá axit polyphosphonic thích hợp gồm axit 1-hydroxyetan-1,1-diphosphonic (HEDP), amino-tris(axit metylenphosphonic) (ATMP), ethylenediaminetetra(metylenaxit phosphonic) (EDTMP) và diethylentriaminpenta(metylenaxit phosphonic) (DTPMP), với HEDP là được ưu tiên nhất. Tốt hơn, nếu chất càn hoá được bổ sung vào với lượng nằm trong khoảng từ 10^{-7} đến 10^{-2} mol chất càn hoá cho một mol hydro peroxit.

Việc bổ sung chất càn hoá vào dung dịch nước hydro peroxit trước khi trộn nó với dung môi làm giảm hoặc ngăn ngừa sự tạo ra của các chất lắng ít tan trên chất xúc tác epoxy hóa là titan zeolit làm giảm hoạt tính xúc tác và có thể gây ra sự phân phối không đều chất lỏng trong tầng cố định của chất xúc tác. Nó cũng làm giảm hoặc ngăn ngừa sự tắc nghẽn của các vòi phun của bộ phân phối chất lỏng được sử dụng để phân phối dung dịch nước hydro peroxit vào các ống của thiết bị phản ứng kiểu ống chùm được sử dụng cho phản ứng epoxy hóa, sự tắc nghẽn này có thể dẫn đến sự phân bố không đều chất lỏng vào các ống riêng biệt. Việc bổ sung chất càn hoá đặc biệt có hiệu quả để ngăn ngừa sự hình thành của các chất lắng có nguồn gốc từ các tạp chất kim loại trong các nguyên liệu ban đầu, như các chất lắng của các hydroxit kim loại và hydro oxit hoặc các chất lắng của các phosphat kim loại.

Tốt hơn, nếu hỗn hợp thu được từ việc trộn dung môi và dung dịch nước hydro peroxit cùng với chất càn hoá được bổ sung được trộn với olefin trước khi tiếp xúc với tầng cố định của chất xúc tác epoxy hóa. Việc trộn có thể được thực hiện bởi dòng chảy rối trong dòng cấp hoặc trong thiết bị khuấy chuyên dụng, như thiết bị khuấy tĩnh. Việc trộn cũng có thể đạt được bởi việc cho hỗn hợp, olefin và

tùy ý là các dòng cấp khác qua tầng chất rắn trơ, như tầng hạt thuỷ tinh, nằm trước tầng cố định của chất xúc tác epoxy hóa.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, tầng cố định của chất xúc tác epoxy hóa nằm trong các ống của thiết bị phản ứng kiểu ống chùm theo phương thẳng đứng, chất càn hoá được bổ sung vào dung dịch nước hydro peroxit trước khi nó được trộn với dung môi để tạo ra dòng hỗn hợp, và dòng hỗn hợp này được phân phối vào đỉnh của các ống qua các vòi phun của bộ phân phối chất lỏng. Tốt hơn, nếu lưu lượng của các dòng và các điều kiện phản ứng được chọn để duy trì tầng chất xúc tác ở trạng thái tầng ba pha như đã nêu trên. Các bộ phân phối chất lỏng thích hợp là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này và có bán sẵn. Dòng hỗn hợp này có thể được kết hợp với olefin trước khi nó được phân phối vào đỉnh của ống, nó được ưu tiên nếu hỗn hợp thu được từ việc kết hợp dòng hỗn hợp này với olefin tạo ra pha lỏng đơn. Theo cách khác, dòng hỗn hợp và olefin có thể được phân phối vào đỉnh của ống qua các vòi phun của hai bộ phân phối chất lỏng riêng rẽ, nó được ưu tiên khi olefin được sử dụng với lượng vượt quá khả năng hoà tan của nó trong dòng hỗn hợp này. Các bộ phân phối chất lỏng thích hợp dung để phân phối riêng biệt hai chất lỏng vào các ống phản ứng của thiết bị phản ứng kiểu ống chùm là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này, ví dụ, từ WO 2005/025716.

Olefin oxit được tạo ra bởi phản ứng epoxy hóa có thể được tách ra khỏi hỗn hợp phản ứng epoxy hóa bởi các phương pháp đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này, như bằng cách chưng cất hoặc cất chiết. Khi olefin là propen và dung môi là metanol, thì tốt hơn nếu propen oxit được tách ra khỏi hỗn hợp phản ứng epoxy hóa bằng cách chưng cất sau công đoạn hạ áp loại bỏ hầu hết propen không phản ứng. Tốt hơn, nếu việc chưng cất được thực hiện trong ít nhất hai cột, vận hành cột thứ nhất để tạo ra sản phẩm đỉnh chứa propen oxit thô có 20 tới 60% metanol nằm trong hỗn hợp phản ứng epoxy hóa và tinh chế tiếp sản phẩm đỉnh bởi ít nhất một lần chưng cất bổ sung. Tốt hơn, nếu sản phẩm đỉnh được tinh chế tiếp bằng cách chưng cất propen còn lại và propan, tiếp đó là cất chiết, tốt nhất là sử dụng phương pháp cất chiết đã mô tả trong WO 2004/048355 để loại bỏ thêm các hợp chất carbonyl.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1 (so sánh)

500g dung dịch nước hydro peroxit 57% khối lượng chứa 436mg/kg sắt (III) clorua ($150 \text{ mg/kg Fe}^{3+}$) được trộn với dung môi metanol gồm 1900g metanol, 150g nước và 850mg amoniac. Chất kết tủa rắn, được lọc, làm khô và cân. Khối lượng chất kết tủa đã được làm khô này là 226mg.

Ví dụ 2

Ví dụ 1 được lặp lại, nhưng 50g dung dịch nước 1% khối lượng của HEDP được bổ sung vào dung dịch nước hydro peroxit trước khi nó được trộn với dung môi metanol này. Chất kết tủa rắn, được lọc, được làm khô và được cân. Khối lượng chất kết tủa đã được làm khô này là 39mg.

Ví dụ này chứng tỏ rằng việc bổ sung chất càng hoá vào dung dịch nước hydro peroxit làm giảm mạnh sự hình thành các chất kết tủa từ các tạp chất muối sắt.

Ví dụ 3 (so sánh)

Ví dụ 2 được lặp lại, nhưng dung dịch nước của HEDP được bổ sung vào sau khi trộn dung dịch nước hydro peroxit với dung môi metanol thay vì bổ sung nó vào dung dịch nước hydro peroxit. Chất kết tủa rắn, được lọc, được làm khô và được cân. Khối lượng chất kết tủa đã được làm khô này là 135mg.

Ví dụ này chứng tỏ rằng việc bổ sung chất càng hoá sau khi trộn dung dịch nước hydro peroxit với dung môi là ít có hiệu quả hơn so với việc bổ sung chất càng hoá vào dung dịch nước hydro peroxit trước khi trộn nó với dung môi.

Ví dụ 4 (so sánh)

Ví dụ 2 được lặp lại, nhưng dung dịch nước của HEDP được bổ sung vào dung môi metanol này trước khi nó được trộn với dung dịch nước hydro peroxit thay vì bổ sung nó vào dung dịch nước hydro peroxit. Chất kết tủa rắn, được lọc, được làm khô và được cân. Khối lượng chất kết tủa đã được làm khô này là 130mg.

Ví dụ này chứng tỏ rằng việc bổ sung chất càng hoá vào dung môi là ít hiệu quả hơn so với việc bổ sung chất càng hoá vào dung dịch nước hydro peroxit.

Ví dụ 5

Ví dụ 2 được lặp lại, nhưng 875mg axit xitric được bổ sung vào dung dịch nước hydro peroxit thay vì dung dịch nước của HEDP. Chất kết tủa rắn, được lọc, được làm khô và được cân. Khối lượng chất kết tủa đã được làm khô này là 118mg.

Ví dụ 6 (so sánh)

Ví dụ 1 được lặp lại với dung dịch nước hydro peroxit chứa 572mg/kg nhôm (III) nitrat nonahydrat (72,5mg/kg Al^{3+}) thay vì sắt (III) clorua. Chất kết tủa rắn, được lọc, được làm khô và được cân. Khối lượng chất kết tủa đã được làm khô này là 67mg.

Ví dụ 7

Ví dụ 6 được lặp lại, nhưng 50g dung dịch nước 1% khối lượng của HEDP được bổ sung vào dung dịch nước hydro peroxit trước khi nó được trộn với dung môi metanol này. Không kết tủa chất rắn.

Ví dụ này chứng tỏ rằng việc bổ sung chất càng hoá vào dung dịch nước hydro peroxit ngăn ngừa sự tạo ra kết tủa từ các tạp chất muối nhôm.

Ví dụ 8 (so sánh)

500g dung dịch nước hydro peroxit 57% khối lượng chứa 436mg/kg sắt (III) clorua (150 mg/kg Fe^{3+}) được trộn với dung môi axetonitril gồm 1900g axetonitril, 150g nước và 850mg amoniac. Chất kết tủa rắn, được lọc, được làm khô và được cân. Khối lượng chất kết tủa đã được làm khô này là 27mg.

Ví dụ 9

Ví dụ 8 được lặp lại, nhưng 50g dung dịch nước 1% khối lượng của HEDP được bổ sung vào dung dịch nước hydro peroxit trước khi nó được trộn với the dung môi axetonitril. Chất kết tủa rắn, được lọc, được làm khô và được cân. Khối lượng chất kết tủa đã được làm khô này là 23mg.

Ví dụ 10 (so sánh)

Ví dụ 1 được lặp lại, nhưng dung môi etanol gồm 1900g etanol, 150g nước và 850mg amoniac được sử dụng thay cho dung môi metanol. Chất kết tủa rắn, được lọc, được làm khô và được cân. Khối lượng chất kết tủa đã được làm khô này là 123mg.

Ví dụ 11

Ví dụ 10 được lặp lại, nhưng 50g dung dịch nước 1% khối lượng của HEDP được bổ sung vào dung dịch nước hydro peroxit trước khi nó được trộn với dung môi etanol. Chất kết tủa rắn, được lọc, được làm khô và được cân. Khối lượng chất kết tủa đã được làm khô này là 77mg.

Ví dụ 12 (so sánh)

Ví dụ 1 được lặp lại, nhưng dung môi 2-propanol gồm 1900g 2-propanol, 150g nước và 850 mg amoniac được sử dụng thay cho dung môi metanol. Chất kết tủa rắn, được lọc, được làm khô và được cân. Khối lượng chất kết tủa đã được làm khô này là 57mg.

Ví dụ 13

Ví dụ 12 được lặp lại, nhưng 50g dung dịch nước 1% khối lượng của HEDP được bổ sung vào dung dịch nước hydro peroxit trước khi nó được trộn với dung môi 2-propanol. Chất kết tủa rắn, được lọc, được làm khô và được cân. Khối lượng chất kết tủa đã được làm khô này là 48mg.

Các ví dụ 8 tới 13 chứng tỏ rằng việc bổ sung chất càn hoá vào dung dịch nước hydro peroxit làm giảm sự tạo ra kết tủa từ các tạp chất muối sắt đối với các dạng dung môi khác nhau.

Yêu cầu bảo hộ

1. Quy trình epoxy hóa olefin bằng hydro peroxit với sự có mặt của dung môi, trong đó dung môi này được chọn từ metanol, etanol, tert-butanol, etylen glycol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, tetra hydrofuran, dioxan, etylen glycol monometyl ete, etylen glycol monoetyl ete, etylen glycol monobutyl ete, propylen glycol monometyl ete, axeton, 2-butanon, axetonitril và proprionitril, hydro peroxit được dùng dưới dạng dung dịch nước hydro peroxit, chất cànghoá được bổ sung vào dung dịch nước hydro peroxit trước khi nó được trộn với dung môi, và hỗn hợp gồm olefin, dung môi, và hydro peroxit cùng với chất cànghoá liên tục được bổ sung vào được cho đi qua tầng cố định của chất xúc tác epoxy hóa chứa titan zeolit.
2. Quy trình theo điểm 1, trong đó dung dịch nước hydro peroxit chứa axit phosphoric hoặc muối kim loại kiềm hoặc muối amoni của axit phosphoric.
3. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó dung dịch nước hydro peroxit được trộn với ít nhất là 50% dung môi để dùng cho phản ứng olefin với hydro peroxit.
4. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 3, trong đó chất cànghoá là axit polyphosphonic hoặc muối kim loại kiềm hoặc muối amoni của nó.
5. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 4, trong đó chất cànghoá được bổ sung vào với lượng nằm trong khoảng từ 10^{-7} đến 10^{-2} mol chất cànghoá cho một mol hydro peroxit.
6. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 5, trong đó olefin là propen.
7. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 6, trong đó dung môi là metanol.

8. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 7, trong đó hỗn hợp này được cho đi qua tầng cố định của chất xúc tác epoxy hóa chứa amoniac.
9. Quy trình theo điểm 8, trong đó hỗn hợp này chứa amoniac với lượng nằm trong khoảng từ 100 đến 3000ppm tính theo khối lượng của hydro peroxit.
10. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 9, trong đó tầng cố định của chất xúc tác epoxy hóa nằm trong các ống của thiết bị phản ứng kiểu ống chùm theo phương thẳng đứng, chất cànghoá được bổ sung vào dung dịch nước hydro peroxit trước khi nó được trộn với dung môi để tạo ra dòng hỗn hợp, và dòng hỗn hợp này được phân phối vào đỉnh của các ống qua các vòi phun của bộ phân phối chất lỏng.
11. Quy trình theo điểm 10, trong đó dòng hỗn hợp được kết hợp với olefin trước khi được phân phối vào đỉnh của các ống.
12. Quy trình theo điểm 10, trong đó dòng hỗn hợp và olefin được phân phối vào đỉnh của các ống qua các vòi phun của hai bộ phân phối chất lỏng riêng rẽ.