



(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)



1-0032399

(51)⁸ C07D 301/12

(13) B

(21) 1-2018-02188

(22) 01/11/2016

(86) PCT/EP2016/076268 01/11/2016

(87) WO2017/089074 01/06/2017

(30) 15196528.2 26/11/2015 EP

(45) 25/07/2022 412

(43) 27/08/2018 365A

(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) PASCALY, Matthias (DE); BÄRZ, Manfred (DE); BRENDDEL, Marc (DE); JAHN, Robert (CZ); SCHEMEL, Jürgen (DE); DOPFER, Michael (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 cách cho phản ứng liên tục olefin với hydro peroxit trong dung môi metanol trên chất xúc tác epoxy hóa kiểu tầng cố định chứa titan zeolit, hydro peroxit được sử dụng dưới dạng dung dịch nước hydro peroxit được tạo ra bởi quy trình antraquinon, dung dịch nước hydro peroxit này được trộn với metanol để tạo ra hỗn hợp liệu nạp và hỗn hợp liệu nạp này được lọc trước khi tiếp xúc với chất xúc tác epoxy hóa kiểu tầng cố định.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình epoxy hóa olefin bằng cách cho phản ứng liên tục olefin với hydro peroxit trong dung môi metanol trên chất xúc tác epoxy hóa kiểu tầng cố định.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Phản ứng epoxy hóa trong pha lỏng các olefin bằng hydro peroxit được xúc tác bởi chất xúc tác titan silicalit kiểu tầng cố định là đã biết từ EP 0 100 119 A1. Phản ứng này thường được thực hiện trong dung môi metanol để đạt được tốc độ phản ứng và độ chọn lọc sản phẩm cao. Quá trình epoxy hóa liên tục đạt được bằng cách 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.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Đã phát hiện ra rằng trong quá trình vận hành kéo dài quy trình epoxy hóa liên tục như vậy, nhờ sử dụng dung dịch nước hydro peroxit từ quy trình antraquinon, các chất lắng có thể được tạo ra trên chất xúc tác mà không thể loại bỏ được bằng các phương pháp tái sinh chất xúc tác thông thường như rửa bằng dung môi metanol hoặc làm nóng. Các chất lắng này làm giảm hoạt tính xúc tác và có thể dẫn đến sự phân phối không đều chất lỏng trong tầng cố định của chất xúc tác, tạo ra 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 metanol được phân phối vào các ống qua các vòi phun của bộ phân phối chất lỏng, các chất lắng tương tự có thể được tạo ra hoặc tích tụ ở các vòi phun và sự tắc nghẽn của các vòi phun do các chất lắng này có thể dẫn đến việc phân phối không đều chất lỏng vào các ống riêng rẽ.

Cũng đã phát hiện ra rằng sự hình thành các chất lắng như vậy có thể được làm giảm hoặc tránh được bằng cách trộn dung dịch hydro peroxit với metanol và lọc hỗn hợp thu được trước khi dùng nó trong phản ứng epoxy hóa.

Do đó, mục đích của sáng chế là đề xuất quy trình epoxy hóa olefin bằng cách cho phản ứng liên tục olefin với hydro peroxit trong dung môi metanol trên chất xúc tác epoxy hóa kiểu tầng cố định chứa titan zeolit, trong đó hydro peroxit được sử dụng dưới dạng dung dịch nước hydro peroxit được tạo ra bởi quy trình antraquinon, dung dịch nước hydro peroxit này được trộn với metanol để tạo ra hỗn hợp liệu nạp và hỗn hợp liệu nạp này được lọc trước khi tiếp xúc với chất xúc tác epoxy hóa kiểu tầng cố định này.

Mô tả chi tiết sáng chế

Trong quy trình theo sáng chế, olefin được cho phản ứng với hydro peroxit trong dung môi metanol trên chất xúc tác epoxy hóa kiểu tầng cố định chứa titan zeolit.

Tốt hơn, nếu olefin là olefin mạch thẳng, tốt hơn nữa là olefin có 2 tới 6 nguyên tử cacbon mạch thẳng. Olefin có thể được thế, ví dụ, trên allyl clorua. Tốt nhất, nếu olefin là propen. Propen có thể được sử dụng dưới dạng 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 được tạo ra bởi quy trình antraquinon. Quy trình antraquinon sử dụng dung dịch xử lý chứa ít nhất một 2-alkylantraquinon, 2-alkyltetra hydroantraquinon hoặc hỗn hợp của cả hai, dưới đây còn được gọi là quinon, và ít nhất một dung môi dùng để hoà tan quinon và hydroquinon. Tốt hơn, nếu 2-alkylantraquinon là 2-etylantraquinon (EAQ), 2-amylantraquinon (AAQ) hoặc 2-(4-metylpenyl)-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 còn chứa các 2-alkyltetra hydroantraquinon tương ứng và tỷ lệ giữa 2-alkyltetra hydroantraquinon cộng với 2-alkyltetra

hydroanthra hydroquinon và 2-alkylantraquinon cộng với 2-alkylanthra hydroquinon được ưu tiên duy trì nằm trong khoảng từ 1 đến 20 bằng cách điều chỉnh các điều kiện của bước hydro hoá và tái sinh được sử dụng trong quy trình antraquinon. Tốt hơn, nếu dung dịch xử lý chứa hỗn hợp của các alkylbenzen có 9 hoặc 10 nguyên tử cacbon làm dung môi dùng 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 antra hydroquinon, DiBC, MCA và TOP là được ưu tiên và TOP là được ưu tiên nhất.

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

Trong công đoạn hydro hoá, dung dịch xử lý 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 hóa thành các hydroquinon tương ứng. Tất cả các chất xúc tác hydro hoá đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật để dùng cho quy trình tuần hoàn antraquinon có thể được dùng làm các chất xúc tác trong công đoạn hydro hoá. Các chất xúc tác kim loại quý có thành phần chính là paladi là được ưu tiên. Các chất xúc tác có thể được dùng dưới dạng các chất xúc tác kiểu tầng cố định hoặc dưới dạng chất xúc tác dạng phân tán và các chất xúc tác dạng phân tán có thể là các chất xúc tác không được mang, như muối paladi, hoặc 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 polysiloxan, có thể được dùng làm chất mang cho các chất xúc tác kiểu tầng cố định hoặc các chất xúc tác dạng phân tán được mang, với TiO_2 và hỗn hợp

$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ là được ưu tiên. Các chất xúc tác dưới dạng sản phẩm đúc nguyên khối hoặc rỗng tổ ong, có bề mặt của chúng được phủ bằng kim loại quý, cũng có thể được sử dụng. Việc hydro hoá 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 vòng lặp hoặc thiết bị phản ứng kiểu khí nén có thể được trang bị các cơ cấu để phân phối hydro trong dung dịch xử lý, như các bộ khuấy tĩnh hoặc các vòi phun. Tốt hơn là, thiết bị phản ứng kiểu ống có tuần hoàn và vòi phun Venturi để phun hydro vào liệu nạp của thiết bị phản ứng đã biết từ WO 02/34668 được sử dụng. Việc 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 việc hydro hoá được thực hiện theo cách sao cho hầu như toàn bộ hydro được đưa vào thiết bị phản ứng hydro hoá được tiêu thụ trong một hành trình đơn qua thiết bị phản ứng. Tốt hơn, nếu tỷ lệ giữa hydro và dung dịch xử lý được 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 hóa thành các hydroquinon và các 2-alkylantraquinon vẫn duy trì ở dạng quinon.

Trong công đoạn oxy hóa, dung dịch xử lý đã được hydro hoá từ phản ứng với khí chứa oxy, tốt hơn là với không khí hoặc không khí giàu oxy. Tất cả các thiết bị phản ứng oxy hóa đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật dùng cho quy trình antraquinon có thể được sử dụng cho công đoạn oxy hóa này, 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 kết cấu phân phối dưới dạng vật nhồi hoặc các đĩa lỗ, tốt nhất là các đĩa lỗ kết hợp với các bộ phận làm nguội bên trong. Việc oxy hóa này 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 việc 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.

Trong công đoạn chiết, dung dịch xử lý đã được oxy hóa chứa hydro peroxit 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, tùy ý có thể 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 chứa axit phosphoric với nồng độ nằm trong khoảng từ 50 đến 500ppm theo khối lượng. Tốt hơn, nếu việc chiết này được thực hiện trong cột chiết liên tục kiểu dòng ngược, cột đĩa lỗ là được ưu tiên nhất. Dung dịch nước hydro peroxit thu được từ công đoạn chiết có thể được sử dụng trực tiếp trong công đoạn epoxy hóa hoặc có thể được cô bằng cách chưng cất loại nước ở áp suất giảm, tốt hơn là tới nồng độ nằm trong khoảng từ 40 đến 70% khối lượng. Dung dịch nước hydro peroxit thu được từ công đoạn chiết cũng có thể được tinh chế, tốt hơn là bằng cách rửa bằng dung môi, tốt hơn là bằng dung môi có mặt trong dung dịch xử lý.

Tốt hơn, nếu quy trình antraquinon bao gồm ít nhất một công đoạn bổ sung dùng để tái sinh dung dịch xử lý, trong đó các sản phẩm phụ đã tạo ra trong quy trình này 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 hoá bằng nhôm oxit hoặc natri hydroxit, tốt hơn là sử dụng dòng bên vào quy trình tuần hoàn này. Ngoài việc tái sinh dung dịch xử lý đã được hydro hoá, dung dịch xử lý đã được oxy hóa và đã được chiết có thể được tái sinh trong dòng bên 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 cho phản ứng với hydro peroxit trong dung môi metanol. Metanol có thể được dùng dưới dạng metanol loại kỹ thuật, dòng dung môi đã thu hồi trong công đoạn xử lý hỗn hợp phản ứng epoxy hóa hoặc hỗn hợp của cả hai. Metanol này có thể chứa các dung môi khác với

lượng nhỏ, như etanol, tốt hơn nếu các dung môi khác như vậy có mặt với lượng nhỏ hơn 2% khối lượng. Tốt hơn, nếu dung môi metanol được dùng trong công đoạn epoxy hóa với tỷ lệ nằm trong khoảng từ 0,5 đến 20 so với khối lượng của dung dịch nước hydro peroxit.

Tốt hơn, nếu olefin được dùng 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 30 đến 80°C, tốt hơn nữa là ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 40 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 metanol hoặc có mặt dưới dạng pha lỏng tách biệt. Tốt hơn, nếu phản ứng epoxy hóa được thực hiện cùng với việc bổ sung amoniac vào nhằm 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 hydro peroxit.

Khi olefin là propen, thì tốt hơn nếu áp suất trong phản ứng epoxy hóa 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 dùng với lượng dư đủ để duy trì pha lỏng bổ sung giàu propen trong toàn bộ phản ứng epoxy hóa. Việc dùng lượng dư của propen ở áp suất cao cho phép có được tốc độ phản ứng và mức độ chuyển hoá hydro peroxit cao và đồng thời có độ chọn lọc cao đối với propen oxit.

Olefin được cho phản ứng liên tục với hydro peroxit trên chất xúc tác epoxy hóa kiểu tầng cố định chứa titan zeolit. Các titan zeolit thích hợp chứa các nguyên tử titan trên các vị trí tinh thể silic. Tốt hơn là, chất xúc tác titan silicalit được sử dụng, tốt hơn là có cấu trúc tinh thể MFI hoặc MEL. Tốt nhất là chất xúc tác titan silicalit 1 có cấu trúc MFI như đã biết từ EP 0 100 119 A1, được sử dụng. Tốt hơn, nếu chất xúc tác titan silicalit được sử dụng dưới dạng các chất xúc tác đã được tạo hình dưới dạng hạt, sản phẩm ép đùn hoặc thể đã được tạo hình. Các chất xúc tác đã được tạo hình có thể chứa 1 tới 99% là 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 dùng cho việc epoxy hóa, silic oxit là được ưu tiên làm chất kết dính. Sản phẩm ép đùn có đường kính nằm trong khoảng từ 1 đến 5 mm được ưu tiên sử dụng làm các chất xúc tác kiểu tầng cố định. Lượng chất xúc tác được dùng có thể thay đổi trong các khoảng giới hạn rộng và tốt hơn là được chọn để sao cho mức tiêu thụ hydro peroxit trên 90%, tốt hơn là trên 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 việc epoxy hóa được thực hiện trong thiết bị phản ứng kiwell tầng cố định bằng cách cho hỗn hợp gồm olefin, hydro peroxit và metanol qua tầng cố định chứa các chất xúc tác titan silicalit đã được tạo hình. Tốt hơn, nếu thiết bị phản ứng kiểu tầng cố định này được trang bị phương tiện làm nguội và được làm nguội bằng môi chất làm nguội lỏng. Khi olefin là propen, thì tốt hơn nếu profin nhiệt độ trong thiết bị phản ứng này được duy trì để sao cho nhiệt độ môi chất làm nguội của phương tiện làm nguội ít nhất là 40°C và nhiệt độ tối đa trong tầng chất xúc tác tối đa là 60°C, tốt hơn là 55°C. Tốt hơn, nếu hỗn hợp phản ứng epoxy hóa được cho đi qua tầng chất xúc tác theo kiểu dòng chảy xuôi, 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 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 vận tốc không gian tính theo giờ của chất lỏng (LHSV) nằm trong khoảng từ 1 đến 20 giờ⁻¹, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1,3 đến 15 giờ⁻¹. Đặc biệt được ưu tiên nếu duy trì tầng chất xúc tác ở trạng thái nhỏ giọt trong phản ứng epoxy hóa. Các điều kiện thích hợp để duy trì trạng thái tầng nhỏ giọt trong phản ứng epoxy hóa 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 nhỏ giọt ở áp suất gần với áp suất hơi của propen ở nhiệt độ phản ứng, việc dùng lượng dư của propen cho phép tạo ra hỗn hợp phản ứng gồm hai pha lỏng, là pha giàu

metanol và pha lỏng giàu propen. Hai hoặc nhiều thiết bị phản ứng kiểu tầng cố định có thể được vận hành theo kiểu song song hoặc lần lượt để có thể cho phép vận hành quy trình epoxy hóa 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 của sáng chế, dung dịch nước hydro peroxit này được trộn với metanol để tạo ra hỗn hợp liệu nạp và hỗn hợp liệu nạp này được lọc trước khi it is được tiếp xúc với chất xúc tác epoxy hóa kiểu tầng cố định này. Hỗn hợp liệu nạp có thể chứa toàn bộ hoặc một phần của the metanol được sử dụng trong phản ứng epoxy hóa. Tốt hơn là, dung dịch nước hydro peroxit này được trộn với ít nhất là 50% metanol được dùng cho phản ứng của olefin với hydro peroxit, tốt hơn nữa là với ít nhất là 80% metanol, để tạo ra hỗn hợp liệu nạp mà nó được lọc.

Tốt hơn, nếu hỗn hợp liệu nạp được lọc qua vật liệu lọc có cỡ lỗ trung bình nằm trong khoảng từ 0,1 đến 50 μ m, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 đến 50 μ m. Vật liệu lọc bất kỳ có thể được sử dụng là vật liệu đủ bền đối với hydro peroxit và metanol và không thúc đẩy sự phân huỷ của hydro peroxit. Tốt hơn là, vật liệu lọc làm từ polyme aramit, polyolefin, polyamit, polyme đã được flo hoá, kim loại thiêu kết hoặc sự kết hợp của chúng được sử dụng. Vật liệu lọc thích hợp là có bán sẵn của hãng 3M and Pall. Tốt nhất là, vật liệu lọc này được làm từ polypropylen hoặc từ polyamit của 1,3-điaminobenzen và axit benzen-1,3-đicarboxylic có bán sẵn dưới nhãn hiệu Nomex[®].

Tốt hơn, nếu hỗn hợp liệu nạp đã được lọc được trộn với olefin trước khi tiếp xúc với chất xúc tác epoxy hóa kiểu tầng cố định này. Việc trộn này có thể được thực hiện bởi dòng chảy rồi trong dòng liệu nạp hoặc trong thiết bị khuấy chuyên dụng, như thiết bị khuấy tĩnh. Việc trộn này cũng có thể đạt được bằng cách cho hỗn hợp liệu nạp đã được lọc, olefin và tùy ý các dòng liệu nạp khác qua lớp chất rắn trơ, như lớp hạt thủy tinh, nằm trước chất xúc tác epoxy hóa kiểu tầng cố định.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, chất xúc tác epoxy hóa kiểu tăng cố định này được đặt trong các ống của thiết bị phản ứng kiểu ống chùm theo phương thẳng đứng và hỗn hợp liệu nạp đã được lọc được phân phối vào đỉnh của các ống này qua các vòi phun của bộ phân phối chất lỏng. Tốt hơn, nếu các dòng nạp và các điều kiện phản ứng được chọn để duy trì tăng chất xúc tác ở trạng thái nhỏ giọt như nêu trên. Các bộ phân phối chất lỏng thích hợp là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật và có bán sẵn.

Olefin có thể được bổ sung vào hỗn hợp liệu nạp gồm dung dịch nước hydro peroxit và metanol trước khi được lọc nếu hỗn hợp thu được bao gồm một pha lỏng duy nhất. Theo cách khác, hỗn hợp liệu nạp đã được lọc có thể được kết hợp với olefin trước khi nó được phân phối vào đỉnh của các ống. Theo một phương án khác, hỗn hợp liệu nạp đã được lọc và olefin có thể được phân phối vào đỉnh của các ống qua các vòi phun của hai bộ phân phối chất lỏng riêng biệt, tốt hơn nếu olefin được sử dụng với lượng vượt quá độ tan của nó trong hỗn hợp liệu nạp đã được lọc. Các bộ phân phối chất lỏng thích hợp dùng để phân phối một cách 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, ví dụ từ WO 2005/025716.

Tốt hơn, nếu hỗn hợp liệu nạp được lọc bằng bộ lọc chứa vật liệu lọc và bộ tách khí nằm trước vật liệu lọc. Bộ tách khí này được sục khí trơ. Các khí trơ thích hợp gồm nitơ, các khí hiếm, cacbon đioxit và hỗn hợp của chúng, với nitơ là được ưu tiên. Khí trơ được sử dụng với lượng đủ để duy trì nồng độ oxy trong khí sục này nhỏ hơn 5% thể tích. Lượng khí trơ được dùng để sục bộ tách khí này có thể được điều chỉnh bằng cách đo nồng độ oxy trong khí sục này. Việc sử dụng bộ tách khí được sục khí trơ ngăn ngừa việc tạo ra pha khí dễ cháy trong bộ lọc, khí chứa oxy được tạo ra do sự phân huỷ của hydro peroxit.

Tốt hơn, nếu bộ lọc được dùng để lọc hỗn hợp liệu nạp có cảm biến nhiệt độ, cảm biến áp suất và van an toàn nối với bình xả, và van an toàn được mở để xả cạn bộ lọc khi nhiệt độ hoặc áp suất trong bộ lọc vượt quá giới hạn an toàn thiết lập trước. Các giới hạn an toàn thích hợp đối với nhiệt độ hoặc áp suất trong bộ lọc là 75°C và 5MPa. Tốt hơn, nếu bình xả có chứa dung dịch nước bao gồm chất

làm ổn định hydro peroxit. Việc xả cặn bộ lọc nhờ van an toàn khi nhiệt độ hoặc áp suất trong bộ lọc vượt quá giới hạn an toàn ngăn ngừa việc xảy ra sự phân huỷ của hydro peroxit phân huỷ trong bộ lọc mà có thể dẫn đến việc làm nứt vỏ của bộ lọc và sự giải phóng metanol tiếp sau. Việc xả cặn các chất trong bộ lọc vào bình xả chứa chất làm ổn định hydro peroxit làm giảm sự phân huỷ hydro peroxit tới mức tránh được việc xảy ra sự phân huỷ mà có thể tạo ra lượng lớn hỗn hợp dễ cháy gồm oxy và hơi metanol.

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, thì tốt hơn nếu propen oxit được tách ra khỏi hỗn hợp phản ứng epoxy hóa bằng cách chưng cất sau công đoạn giải phóng áp suất để loại bỏ hầu hết propen không phản ứng. Tốt hơn, nếu việc chưng cất được thực hiện trong ít nhất hai cột, với việc vận hành cột thứ nhất để tạo ra sản phẩm đỉnh propen oxit thô chứa 20 tới 60% metanol trong hỗn hợp phản ứng epoxy hóa và tinh chế tiếp sản phẩm đỉnh bởi ít nhất một công đoạn 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 công đoạn cất chiết, tốt nhất là áp dụng phương pháp cất chiết nêu trong WO 2004/048355 để loại bỏ tiếp các hợp chất carbonyl.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1

Propen được epoxy hóa liên tục bằng hydro peroxit trong dung môi metanol trong thiết bị phản ứng kiểu ống chùm có tầng cố định chứa các chất xúc tác titan silicalit đã được tạo hình nằm bên trong các ống. Propen lỏng và hỗn hợp gồm metanol và dung dịch nước hydro peroxit được phân phối riêng biệt vào đỉnh của các ống qua các vòi phun của bộ phân phối chất lỏng để tạo ra dòng chảy kiểu nhỏ giọt trong tầng cố định này. Hỗn hợp được tạo ra bằng cách trộn metanol và dung dịch nước hydro peroxit 70% khối lượng đã được tạo ra bởi quy trình antraquinon, theo tỷ lệ khối lượng 5:1. Sau 3 tháng vận hành, chất kết tủa màu trắng được nhận

thấy trong bộ phân phối chất lỏng và sau 3 tháng vận hành tiếp theo, sự tắc nghẽn của các vòi phun dùng để phân phối hỗn hợp gồm hydro peroxit và metanol đã được nhận thấy.

Ví dụ 2

Ví dụ 1 được lặp lại, nhưng hỗn hợp gồm hydro peroxit và metanol được lọc qua bộ lọc làm bằng polypropylen có cỡ lỗ danh định là 1µm trước khi chuyển nó vào bộ phân phối chất lỏng. Trong 12 tháng vận hành, không thấy có chất kết tủa trong bộ phân phối chất lỏng và sự tắc nghẽn của các vòi phun không xảy ra.

Yêu cầu bảo hộ

1. Quy trình epoxy hóa olefin bằng cách cho phản ứng liên tục olefin với hydro peroxit trong dung môi metanol trên chất xúc tác epoxy hóa kiểu tầng cố định chứa titan zeolit, khác biệt ở chỗ, hydro peroxit được sử dụng dưới dạng dung dịch nước hydro peroxit được tạo ra bởi quy trình antraquinon, dung dịch nước hydro peroxit này được trộn với metanol để tạo ra hỗn hợp liệu nạp và hỗn hợp liệu nạp này được lọc trước khi tiếp xúc với chất xúc tác epoxy hóa kiểu tầng cố định này.
2. Quy trình theo điểm 1, trong đó dung dịch nước hydro peroxit được trộn với ít nhất là 50% metanol dùng cho phản ứng của olefin với hydro peroxit.
3. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó hỗn hợp liệu nạp được lọc qua vật liệu lọc có cỡ lỗ trung bình nằm trong khoảng từ 0,1 đến 50 μ m.
4. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 3, trong đó vật liệu lọc được chọn từ polyme aramit, polyolefin, polyamit, polyme đã được flo hoá và kim loại thiêu kết.
5. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 4, trong đó olefin là propen.
6. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 5, trong đó hỗn hợp liệu nạp đã được lọc được trộn với olefin trước khi tiếp xúc với chất xúc tác epoxy hóa kiểu tầng cố định.
7. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 6, trong đó chất xúc tác epoxy hóa kiểu tầng cố định được đặt trong các ống của thiết bị phản ứng kiểu ống chùm theo phương thẳng đứng và hỗn hợp liệu nạp đã được lọc được phân phối vào đỉnh của các ống qua các vòi phun của bộ phân phối chất lỏng.

8. Quy trình theo điểm 7, trong đó hỗn hợp liệu nạp đã được lọc được kết hợp với olefin trước khi được phân phối vào đỉnh của các ống.

9. Quy trình theo điểm 7, trong đó hỗn hợp liệu nạp đã được lọc và olefin được phân phối vào đỉnh của các ống qua các vòi phun của hai bộ phân phối chất lỏng riêng biệt.

10. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 9, trong đó hỗn hợp liệu nạp được lọc bằng bộ lọc chứa vật liệu lọc và bộ tách khí nằm trên vật liệu lọc, và bộ tách khí này được sục khí trơ.

11. Quy trình theo điểm 10, trong đó bộ lọc này có cảm biến nhiệt độ, cảm biến áp suất và van an toàn nối với bình xả, và van an toàn được mở để xả cặn bộ lọc khi nhiệt độ hoặc áp suất trong bộ lọc vượt quá giới hạn an toàn thiết lập trước.