



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0036597

(51)⁷ C07D 301/12

(13) B

(21) 1-2019-07008

(22) 07/05/2018

(86) PCT/EP2018/061717 07/05/2018

(87) WO 2018/206505 15/11/2018

(30) PCT/CN2017/084080 12/05/2017 CN

(45) 25/08/2023 425

(43) 25/02/2020 383A

(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) WANG, Zhijun (CN); PASCALY, Matthias (DE); BERNHARD, Maik (DE).

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

(54) QUY TRÌNH EPOXY HÓA PROPEN

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình epoxy hóa propen được thực hiện bằng cách cho propen phản ứng với hydro peroxit với sự có mặt của dung môi metanol và chất xúc tác titan zeolit dùng cho phản ứng epoxy hóa, bao gồm các bước:

tách propen oxit thô và hỗn hợp dung môi chứa metanol, nước và peroxit ra khỏi hỗn hợp phản ứng này; thực hiện phản ứng hydro hóa có xúc tác hỗn hợp dung môi này nhằm hydro hóa peroxit để tạo ra hỗn hợp dung môi đã hydro hóa chứa axetaldehyt với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 1000mg/kg; tách dung môi đã hydro hóa trong ít nhất một tầng chưng cất, bổ sung axit vào hỗn hợp dung môi đã hydro hóa này hoặc vào ít nhất một tầng chưng cất để tạo ra metanol thu hồi dưới dạng sản phẩm cất gọn; cho metanol thu hồi này đi qua lớp nhựa trao đổi ion có tính axit để tạo ra metanol đã được xử lý; và tái tuần hoàn metanol đã được xử lý vào phản ứng epoxy hóa để ngăn chặn sự bất hoạt chất xúc tác dùng cho phản ứng epoxy hóa do việc tái tuần hoàn axetaldehyt cùng với metanol.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập tới quy trình epoxy hóa propen bằng hydro peroxit với sự có mặt của chất xúc tác titan silicalit.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Phương pháp epoxy hóa propen bằng hydro peroxit với sự có mặt của chất xúc tác titan silicalit đã được biết đến trong EP 0 100 119 A1. Phản ứng giữa propen với hydro peroxit với sự có mặt của chất xúc tác titan zeolit thường được thực hiện trong dung môi metanol để đạt được tốc độ phản ứng và tính chọn lọc sản phẩm cao. Ngoài propen oxit, phản ứng epoxy hóa còn tạo ra sản phẩm phụ, ví dụ, formaldehyt, axetaldehyt, và hydroperoxit được tạo ra từ phản ứng mở vòng giữa hydro peroxit và propen oxit.

Các sản phẩm phụ axetaldehyt và propionaldehyt khó được tách ra khỏi sản phẩm propen oxit. WO 2004/048355 bộc lộ phương pháp tách metanol và axetaldehyt ra khỏi propen oxit thô trong tháp chưng cất bằng cách cất chiết, tại đó hợp chất chứa nhóm NH_2 không được thể và có khả năng phản ứng với axetaldehyt trong các điều kiện chưng cất được nạp bổ sung tại hoặc ở trên điểm nạp propen oxit thô. Tốt hơn nếu dung dịch nước hydrazin được dùng làm hợp chất nạp bổ sung. Nước được đặc biệt ưu tiên làm dung môi chiết. Phương pháp này tạo ra propen oxit có độ tinh khiết cao, thích hợp để tổng hợp rượu đa chức polyete.

WO 03/093255 đề xuất quy trình hydro hóa dòng dung môi được thu hồi từ phản ứng epoxy hóa olefin bằng hydro peroxit, với sự có mặt của chất xúc tác dị thể trong các điều kiện mà tại đó hydro peroxit không phản ứng, formaldehyt, axetaldehyt, và các hydroperoxit như 1-hydroperoxy-2-propanol và 2-hydroperoxy-1-propanol được tạo ra từ phản ứng epoxy hóa, được hydro hóa trước khi dung môi này được tái tuần hoàn tới phản ứng epoxy hóa. WO 03/093255 bộc lộ trong phần mô tả rằng các tạp

chất như metyl format, formalđehyt, axetalđehyt, đimetoxymetan và 1,1-đimetoxyetan làm bất hoạt chất xúc tác được dùng.

WO 2004/029032 đề cập đến phương pháp thực hiện phản ứng epoxy hóa olefin bằng hydro peroxit với sự có mặt của chất xúc tác zeolit chứa titan trong hỗn hợp phản ứng lỏng chứa bazơ mạnh với lượng nhỏ hơn 100 wppm hoặc các cation của các bazơ đó có pK_B thấp hơn 4,5 và bazơ yếu với lượng ít nhất là 100 wppm hoặc cation của các bazơ đó có pK_B ít nhất là 4,5. Việc giới hạn lượng bazơ mạnh làm giảm hoặc ngăn chặn sự bất hoạt chất xúc tác này trong thời gian dài, nhưng sự có mặt của bazơ yếu lại cải thiện tính chọn lọc đối với epoxit mà không ảnh hưởng tới hoạt động của chất xúc tác trong thời gian dài. Các amin hữu cơ là các bazơ mạnh thường có pK_B thấp hơn 4,5 và vì vậy, cần phải tránh việc đưa các amin đó vào bước epoxy hóa bằng dòng dung môi tái tuần hoàn nhằm duy trì hoạt động trong thời gian dài và tính chọn lọc của chất xúc tác dùng cho phản ứng epoxy hóa.

WO 2004/048354 đề xuất phương pháp thu hồi dòng dung môi từ hỗn hợp phản ứng epoxy hóa olefin bằng hydro peroxit với sự có mặt của chất xúc tác zeolit chứa titan, tại đó dòng dung môi đã thu hồi được xử lý để chứa nitơ với lượng nhỏ hơn 50 wppm dưới dạng hợp chất nitơ hữu cơ trước khi nó được tái tuần hoàn tới bước epoxy hóa nhằm làm giảm sự bất hoạt chất xúc tác nhờ bước tái tuần hoàn dung môi này. Tốt hơn nếu bước xử lý dung môi này là xử lý bằng axit. WO 2004/048354 bộc lộ rằng phương pháp xử lý bằng axit đó có thể được thực hiện bằng cách bổ sung axit carboxylic hoặc axit vô cơ vào dòng dung môi trước khi hoặc trong khi chưng cất để thu hồi dung môi làm sản phẩm cất ngọn hoặc bằng cách xử lý sản phẩm cất ngọn thu được bằng cách chưng cất với chất trao đổi ion có tính axit.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng sau khi hydro hóa dòng dung môi metanol được thu hồi từ bước epoxy hóa propen như đã được mô tả trong WO 03/093255, thực hiện bước tách hợp chất nitơ hữu cơ ra khỏi dòng dung môi đã hydro hóa bằng cách bổ sung axit vào dòng dung môi đã hydro hóa trước khi hoặc trong khi

chung cất để thu hồi metanol dưới dạng sản phẩm cất ngọn sẽ tạo ra metanol thu hồi sẽ chứa axetaldehyt nhiều hơn so với lượng axetaldehyt có trong dòng dung môi thu đã hydro hóa thu được nếu bước hydro hóa không chuyển hóa toàn bộ axetaldehyt và axetaldehyt axetal. Việc tái tuần hoàn metanol thu được theo cách này vào phản ứng epoxy hóa sẽ gây bất hoạt chất xúc tác này. Các tác giả sáng chế cũng đã phát hiện ra rằng việc xử lý metanol được thu hồi theo cách này bằng cách cho nó đi tiếp qua lớp chất trao đổi ion có tính axit sẽ chuyển hóa hầu hết axetaldehyt thành 1,1-đimetoxyetan và việc tái tuần hoàn metanol được xử lý theo cách này sẽ ngăn chặn được sự bất hoạt chất xúc tác dùng cho phản ứng epoxy hóa, trái với những chỉ dẫn của các tác giả của WO 03/093255 về việc 1,1-đimetoxyetan làm bất hoạt chất xúc tác.

Do đó, mục đích của sáng chế là đề xuất quy trình epoxy hóa propen bao gồm các bước sau:

- a) cho propen phản ứng với hydro peroxit với sự có mặt của dung môi metanol và chất xúc tác titan zeolit dùng cho phản ứng epoxy hóa để tạo ra hỗn hợp phản ứng,
- b) tách propen oxit thô và hỗn hợp dung môi chứa metanol, nước và peroxit ra khỏi hỗn hợp phản ứng thu được ở bước a)
- c) thực hiện phản ứng hydro hóa có xúc tác đối với hỗn hợp dung môi đã tách ở bước b) để hydro hóa peroxit này và tạo ra hỗn hợp dung môi đã hydro hóa chứa axetaldehyt với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 1000mg/kg,
- d) tách hỗn hợp dung môi đã hydro hóa thu được ở bước c) trong ít nhất một tầng chưng cất, bổ sung axit vào hỗn hợp dung môi đã hydro hóa thu được ở bước c) hoặc vào ít nhất một tầng chưng cất để tạo ra metanol thu hồi dưới dạng sản phẩm cất ngọn,
- e) cho metanol thu hồi ở bước d) đi qua lớp nhựa trao đổi ion có tính axit để tạo ra metanol đã được xử lý, và
- f) tái tuần hoàn metanol đã được xử lý ở bước e) vào bước a).

Mô tả vắn tắt hình vẽ kèm theo

Hình 1 thể hiện các nồng độ axetaldehyt trong hỗn hợp dung môi đã hydro hóa (A) và metanol thu hồi bằng cách chưng cất trước bước xử lý (B) và sau bước xử lý (C) bằng nhựa trao đổi ion được xác định trong ví dụ 2.

Mô tả chi tiết sáng chế

Ở bước a) của quy trình theo sáng chế, propen được cho phản ứng với hydro peroxit trong dung môi metanol với sự có mặt chất xúc tác titan zeolit dùng cho phản ứng epoxy hóa để tạo ra hỗn hợp phản ứng.

Tốt hơn nếu số mol propen được dùng là dư so với hydro peroxit, tốt hơn nữa nếu tỷ lệ mol giữa propen và hydro peroxit nằm trong khoảng từ 1,1:1 đến 30:1, còn 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. Theo một phương án được ưu tiên, propen được dùng với lượng đủ dư để duy trì pha lỏng phụ giàu propen ở toàn bộ bước a). Propen này có thể chứa propan, tốt hơn nếu 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 có thể được dùng làm dung dịch nước, tốt hơn là chứa hydro peroxit với lượng nằm trong khoảng từ 30 đến 75% khối lượng và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 40 đến 70% khối lượng. Tốt hơn nếu dung dịch nước hydro peroxit được tạo ra bằng quy trình anthraquinon.

Dung môi metanol có thể là metanol công nghiệp, dòng dung môi đã được thu hồi ở bước xử lý hỗn hợp phản ứng epoxy hóa hoặc hỗn hợp của cả hai chất này. Dung môi metanol này có thể chứa một lượng nhỏ các dung môi khác như etanol, tốt hơn nếu lượng dung môi này nhỏ hơn 2% khối lượng. Dung môi metanol này cũng có thể chứa nước, tốt hơn là chứa nước với lượng nằm trong khoảng từ 2 đến 8% khối lượng. Tốt hơn nếu dung môi metanol được dùng ở bước epoxy hóa với tỷ lệ khối lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 20 so với tổng khối lượng của nước và hydro peroxit.

Tốt hơn nếu chất xúc tác dùng cho phản ứng epoxy hóa ở bước a) bao gồm titan zeolit chứa các nguyên tử titan ở các vị trí của mạng tinh thể silic. Tốt hơn nếu chất xúc tác titan silicalit được dùng có cấu trúc tinh thể MFI hoặc MEL. Tốt nhất là dùng chất xúc tác titan silicalit-1 có cấu trúc MFI như đã biết từ EP 0 100 119 A1. Tốt hơn nếu chất xúc tác titan silicalit được dùng làm chất xúc tác định hình ở dạng hạt, dạng ép đùn hoặc dạng hình khối. Đối với quy trình xử lý tạo hình, chất xúc tác này có thể chứa chất kết dính hoặc chất mang với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 99%, tất cả chất kết dính và chất mang mà không phản ứng với hydro peroxit hoặc với propen oxit trong điều kiện phản ứng epoxy hóa đều là thích hợp, silic oxit được ưu tiên dùng làm chất kết dính. Chất xúc tác định hình có đường kính nằm trong khoảng từ 1 đến 5mm được ưu tiên sử dụng. Lượng chất xúc tác được dùng có thể thay đổi trong khoảng rộng và tốt hơn là được chọn sao cho lượng hydro peroxit tiêu hao lớn hơn 90%, tốt hơn nữa là lớn hơn 95%, đạt được trong thời gian 1 phút đến 5 giờ trong các điều kiện phản ứng epoxy hóa được sử dụng.

Tốt hơn là phản ứng epoxy hóa dùng ở bước a) được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20 đến 80°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 25 đến 60°C. Tốt hơn nếu phản ứng epoxy hóa được thực hiện ở áp suất cao hơn áp suất hơi propen ở nhiệt độ phản ứng nhằm giữ propen này được hòa tan trong dung môi đó hoặc tồn tại trong pha lỏng riêng biệt. Tốt hơn nếu áp suất ở bước a) 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. Việc dùng propen với lượng dư ở áp suất cao làm tốc độ phản ứng và hiệu suất chuyển hóa hydro peroxit tăng cao và đồng thời làm tăng tính chọn lọc đối với propen oxit.

Tốt hơn là phản ứng epoxy hóa được thực hiện bằng bước bổ sung amoniac để cải thiện tính chọn lọc epoxit như đã được mô tả trong EP 0 230 949 A2. Tốt hơn nếu amoniac được bổ sung với tỷ lệ khối lượng giữa amoniac và lượng hydro peroxit ban đầu nằm trong khoảng từ 0,0001 đến 0,003.

Tốt hơn là phản ứng epoxy hóa ở bước a) được thực hiện trong lò phản ứng tăng cố định bằng cách cho hỗn hợp chứa propen, hydro peroxit và dung môi metanol đi

qua tầng cố định chứa chất xúc tác titan zeolit định hình. Tốt hơn nếu lò phản ứng tầng cố định là lò phản ứng dạng bó ống và chất xúc tác tầng cố định được sắp xếp bên trong các ống của lò phản ứng này. Tốt hơn là lò phản ứng tầng cố định được gắn thiết bị làm lạnh và được làm lạnh bằng chất làm lạnh lỏng. Tốt hơn là biên dạng nhiệt độ dọc theo chiều dài của tầng xúc tác cố định này được điều chỉnh để giữ nhiệt độ của phản ứng

nằm trong khoảng từ 70 đến 98%, tốt hơn nằm trong khoảng từ 80 đến 95% chiều dài của tầng xúc tác cố định này ở khoảng nhiệt độ thấp hơn 5°C, tốt hơn là ở khoảng từ 0,5 đến 3°C. Tốt hơn nếu nhiệt độ của chất làm lạnh đã nạp vào thiết bị làm lạnh được điều chỉnh về trị số thấp hơn nhiệt độ tối đa của chất xúc tác tầng cố định này từ 3 đến 13°C. 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 tốc độ bề mặt nằm trong khoảng từ 1 đến 100m/giờ, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 5 đến 50m/giờ, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 5 đến 30m/giờ. Tốc độ bề mặt được xác định là tỷ lệ giữa lưu lượng thể tích/tiết diện của tầng chất xúc tác. Ngoài ra, tốt hơn là cho hỗn hợp phản ứng này đi qua tầng chất xúc tác với tốc độ không gian tính cho mỗi giờ của chất lỏng (Liquid hourly space velocity - LHSV) nằm trong khoảng từ 1 đến 20/giờ, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1,3 đến 15/giờ. Đặc biệt tốt nếu duy trì tầng chất xúc tác này ở trạng thái chảy tia trong toàn bộ phản ứng epoxy hóa. Các điều kiện thích hợp để duy trì trạng thái chảy tia trong toàn bộ phản ứng epoxy hóa được bộc lộ trong WO 02/085873 từ trang 8 dòng 23 đến trang 9 dòng 15. Tốt hơn nếu phản ứng epoxy hóa được thực hiện với chất xúc tác cố định được duy trì ở trạng thái chảy tia ở áp suất gần bằng áp suất hơi propen ở nhiệt độ phản ứng, dùng propen với lượng dư sao cho tạo ra hỗn hợp phản ứng có hai pha lỏng, pha lỏng giàu dung môi và pha lỏng giàu propen. Hai hoặc nhiều lò phản ứng tầng cố định có thể được hoạt động song song hoặc nối tiếp để hoạt động quy trình epoxy hóa một cách liên tục khi thu hồi chất xúc tác dùng cho phản ứng epoxy hóa. Việc thu hồi chất xúc tác dùng cho phản ứng epoxy hóa có thể được thực hiện bằng cách nung, xử lý bằng khí đã làm nóng, tốt hơn là khí chứa oxy hoặc rửa bằng dung môi, tốt hơn là bằng cách thu hồi định kỳ như đã được mô tả trong WO 2005/000827. Tốt hơn là thực hiện việc thu hồi chất xúc tác dùng cho phản ứng

epoxy hóa mà không tách nó ra khỏi lò phản ứng tăng cố định. Có thể kết hợp các phương pháp thu hồi khác nhau.

Ở bước b) của quy trình theo sáng chế, propen oxit thô được tách ra khỏi hỗn hợp phản ứng thu được ở bước a) và hỗn hợp dung môi chứa metanol, nước và peroxit được tách từ hỗn hợp phản ứng thu được ở bước a). Bước tách propen oxit thô và hỗn hợp dung môi từ hỗn hợp phản ứng này có thể được thực hiện bằng các phương pháp đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Tốt hơn nếu bước tách hỗn hợp dung môi này ra khỏi hỗn hợp phản ứng được thực hiện nhằm tạo ra hỗn hợp dung môi chứa propen với lượng nhỏ hơn 5% khối lượng và propen oxit với lượng nhỏ hơn 2% khối lượng.

Tốt hơn là hỗn hợp phản ứng này được làm giảm áp suất và hơi propen được tạo thành do giảm áp suất được nén lại và được làm lạnh để thu hồi propen bằng cách ngưng tụ. Tốt hơn nếu hơi propen đã nén được nạp vào tháp chưng cất propen và được tách thành sản phẩm cất ngọn chứa propen không phản ứng và sản phẩm đáy chứa các hợp chất có điểm sôi cao hơn propen như propen oxit và dung môi metanol. Sản phẩm cất ngọn chứa propen không phản ứng có thể được tái tuần hoàn tới phản ứng epoxy hóa. Sản phẩm đáy có thể được kết hợp với hỗn hợp lỏng còn lại sau khi giảm áp suất. Tốt hơn nếu hỗn hợp lỏng còn lại sau khi giảm áp suất bằng cách chưng cất trong cột tách sơ bộ nhằm tạo ra propen oxit thô chứa propen oxit, metanol và propen còn sót lại làm sản phẩm cất ngọn và hỗn hợp dung môi chứa metanol, nước và peroxit làm sản phẩm đáy. Tốt hơn nếu cột tách sơ bộ được hoạt động nhằm tạo ra sản phẩm cất ngọn chứa metanol trong pha lỏng ở bước giảm áp suất cuối cùng với lượng nằm trong khoảng từ 20 đến 60%. Tốt hơn nếu cột tách sơ bộ có 5 đến 20 tầng tách lý thuyết trong phần chưng và ít hơn 3 tầng tách lý thuyết trong phần cất và tốt nhất là được hoạt động không hồi lưu và không có phân cất nhằm giảm thiểu thời gian lưu propen oxit trong cột tách sơ bộ. Tốt hơn nếu cột tách sơ bộ được hoạt động ở áp suất nằm trong khoảng từ 0,16 đến 0,3MPa. Propen oxit và metanol được ngưng tụ từ sản phẩm cất ngọn của cột tách sơ bộ và tốt hơn nếu propen được tách ra khỏi phần ngưng tụ thu được trong cột tách propen mà tạo ra dòng cận chứa propen oxit và metanol về cơ bản không chứa propen.

Tốt hơn là propen oxit tinh khiết được tách từ dòng cận của cột tách propen trong quy trình cất chiết bằng cách dùng nước làm dung môi chiết. Tốt hơn là bước cất chiết được thực hiện với bước nạp bổ sung hợp chất dễ phản ứng chứa nhóm NH_2 không được thể và có khả năng phản ứng với axetaldehyt trong quá trình cất chiết, như đã được mô tả trong WO 2004/048335. Việc cất chiết với hợp chất dễ phản ứng tạo ra propen oxit có độ tinh khiết cao chứa hợp chất carbonyl với lượng nhỏ hơn 50ppm.

Ở bước c) của quy trình theo sáng chế, hỗn hợp dung môi đã tách ở bước b) được hydro hóa có xúc tác để hydro hóa peroxit có trong hỗn hợp dung môi này. Các điều kiện của phản ứng hydro hóa có xúc tác được chọn nhằm tạo ra hỗn hợp dung môi đã hydro hóa chứa axetaldehyt với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 1000mg/kg.

Tốt hơn nếu phản ứng hydro hóa có xúc tác được thực hiện ở áp suất riêng phần của hydro nằm trong khoảng từ 0,5 đến 30MPa, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 đến 25MPa và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 1 đến 5MPa. Tốt hơn là nhiệt độ này nằm trong khoảng từ 80 đến 180°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 90 đến 150°C. Phản ứng hydro hóa có xúc tác được thực hiện với sự có mặt của chất xúc tác dùng cho phản ứng hydro hóa, tốt hơn là chất xúc tác dị thể dùng cho phản ứng hydro hóa. Có thể dùng niken Raney và coban Raney làm chất xúc tác cho phản ứng hydro hóa. Tốt hơn nếu chất xúc tác kim loại trên nền mang chứa một hoặc nhiều kim loại được chọn từ nhóm bao gồm Ru, Rh, Pd, Pt, Ag, Ir, Fe, Cu, Ni và Co trên chất mang xúc tác được dùng. Tốt hơn nếu kim loại này là platin, paladi, iridi, ruteni hoặc niken và tốt nhất là ruteni hoặc niken. Chất mang xúc tác này có thể là chất rắn bất kỳ mà trơ và không bị biến chất trong các điều kiện hydro hóa. Chất thích hợp làm chất mang xúc tác là than hoạt tính, các oxit như SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 và Al_2O_3 , và oxit hỗn hợp chứa ít nhất hai trong số các chất silic, nhôm, titan và ziricon. Tốt hơn là than hoạt tính được dùng làm chất mang xúc tác cho chất xúc tác kim loại trên nền mang này. Tốt hơn nếu chất mang xúc tác này có dạng hình cầu, viên nhỏ, viên, hạt hoặc sản phẩm ép đùn. Tốt hơn nếu dạng ép đùn với đường kính nằm trong khoảng từ 0,5 đến 5mm, cụ thể là nằm trong khoảng từ 1 đến 3mm, và chiều dài nằm trong khoảng từ 1 đến 10mm. Tốt hơn nếu chất xúc tác kim loại trên nền mang này chứa kim loại với lượng nằm trong

khoảng từ 0,01 đến 60% khối lượng. Tốt hơn nếu chất xúc tác kim loại quý trên nền mang chứa kim loại với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 5%. Tốt hơn nếu chất xúc tác niken và coban trên nền mang chứa kim loại với lượng nằm trong khoảng từ 10 đến 60%. Chất xúc tác kim loại trên nền mang này có thể được tạo ra bằng các phương pháp đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này, tốt hơn là bằng cách tẩm muối của kim loại trên nền mang chất xúc tác này rồi khử muối của kim loại này thành kim loại hoạt động có hoạt tính xúc tác. Chất xúc tác kim loại trên nền mang thích hợp có bán trên thị trường, ví dụ, bởi Clariant với nhãn hiệu NISAT[®] và bởi Evonik Industries với nhãn hiệu Noblyst[®].

Phản ứng hydro hóa có xúc tác chuyển hóa hydro peroxit không phản ứng thành nước và sản phẩm phụ peroxit 1-hydroperoxy-2-propanol và 2-hydroperoxy-1-propanol được tạo ra ở bước a) thành 1,2-propandiol và ngăn chặn sự tạo ra sản phẩm phụ bằng cách phân giải peroxit trong các giai đoạn xử lý tiếp theo. Tốt hơn nếu phản ứng hydro hóa có xúc tác được thực hiện để chuyển hóa hydro peroxit nhằm tạo ra hỗn hợp dung môi đã hydro hóa chứa hydro peroxit với lượng nhỏ hơn 0,1% khối lượng.

Phản ứng hydro hóa cũng chuyển hóa các sản phẩm phụ aldehyt và keton thành rượu tương ứng, với mức độ chuyển hóa phụ thuộc vào chất xúc tác và các điều kiện phản ứng được dùng. Sự chuyển hóa axetaldehyt thành etanol trong phản ứng hydro hóa có thể được điều chỉnh bằng cách thay đổi thời gian phản ứng và áp suất riêng phần của hydro và nhiệt độ dùng trong phản ứng hydro hóa có xúc tác nhằm tạo ra hỗn hợp dung môi đã hydro hóa chứa axetaldehyt với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 1000mg/kg. Tùy theo các điều kiện phản ứng, một phần axetal được tạo ra từ phản ứng giữa aldehyt với metanol và 1,2-propandiol cũng có thể được hydro hóa. Tuy nhiên, nói chung hỗn hợp dung môi đã hydro hóa chứa axetaldehyt với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 1000mg/kg sẽ chứa một lượng đáng kể 1,1-dimetoxyetan và 2,4-dimetyl-1,3-dioxolan, là các axetal được tạo ra từ phản ứng giữa axetaldehyt với metanol và 1,2-propandiol.

Ở bước d) của quy trình theo sáng chế, hỗn hợp dung môi đã hydro hóa thu được ở bước c) được tách ra trong ít nhất một tầng chưng cất để tạo ra metanol được thu hồi

dưới dạng sản phẩm cất ngọn. Axit được bổ sung vào hỗn hợp dung môi đã hydro hóa thu được ở bước c) hoặc vào ít nhất một trong các tầng chưng cất. Khi axit này được bổ sung vào một tầng chưng cất, tốt hơn là bổ sung axit này vào điểm nạp liệu bên trên điểm nạp hỗn hợp dung môi đã hydro hóa và bên dưới nắp tháp chưng cất. Axit này cũng có thể được bổ sung vào dòng hồi lưu của tháp chưng cất. Tốt nhất là, hỗn hợp dung môi đã hydro hóa được tách ra trong hai tầng chưng cất sau để tạo ra metanol thu hồi dưới dạng sản phẩm cất ngọn từ cả hai tầng, nạp axit này vào hỗn hợp dung môi đã hydro hóa trước khi nó được nạp vào tầng chưng cất đầu tiên. Tốt hơn là hai tầng chưng cất này được hoạt động ở áp suất cao hơn trong tầng thứ hai và hơi sản phẩm cất ngọn từ tầng thứ hai được dùng để làm nóng thiết bị làm bay hơi cận của tầng thứ nhất để tiết kiệm năng lượng. Bổ sung axit ở bước d) làm giảm lượng amin hữu cơ dễ bay hơi trong metanol thu hồi và ngăn chặn sự bất hoạt chất xúc tác dùng cho phản ứng epoxy hóa nhờ amin hữu cơ khi metanol thu hồi được tái tuần hoàn vào bước a).

Tốt hơn nếu axit này được bổ sung vào với lượng sao cho tạo ra nitơ với lượng thấp hơn 250ppm khối lượng dưới dạng hợp chất nitơ hữu cơ trong metanol thu hồi, tốt hơn nữa là với lượng sao cho tạo ra nitơ có lượng thấp hơn 50ppm khối lượng dưới dạng hợp chất nitơ hữu cơ. Axit này có thể là axit vô cơ, ví dụ, axit nitric, axit sulfuric, axit clohydric, axit phosphoric hoặc axit percloric; axit sulfonic như axit metan sulfonic; hoặc axit carboxylic như axit formic, axit axetic, axit propionic, axit butyric, axit pentanoic, axit hexanoic, axit heptanoic, axit octanoic, axit nonanoic, axit decanoic, axit undecanoic, axit dodecanoic, axit oxalic, axit malonic, axit succinic, axit glutaric, axit adipic, axit maleic hoặc axit fumaric. Tốt hơn nếu axit này là axit sulfuric và axit phosphoric, tốt nhất là axit sulfuric. Lượng nitơ dưới dạng hợp chất nitơ hữu cơ có thể được xác định là hiệu số giữa tổng lượng nitơ và lượng nitơ dưới dạng hợp chất nitơ vô cơ. Tổng lượng nitơ có thể được xác định bằng phương pháp Kjeldahl như đã được mô tả trong DIN 53625. Metanol được thu hồi thường không chứa hợp chất vô cơ trừ amoniac và vì thế, lượng nitơ dưới dạng hợp chất nitơ vô cơ có thể được xác định bằng phương pháp sắc ký ion mẫu axit hóa để phát hiện ion amoni.

Tốt hơn là axit này được bổ sung vào với lượng sao cho tạo ra độ pH biểu kiến trong sản phẩm đáy còn sót lại sau khi thu hồi metanol nằm trong khoảng từ 1,7 đến 5,0, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1,8 đến 4,0. Thuật ngữ độ pH biểu kiến trong bản mô tả này liên quan tới trị số đo được ở 20°C bằng máy đo độ pH được gắn điện cực thủy tinh nhạy với độ pH đã được hiệu chuẩn bởi dung dịch đệm. Duy trì độ pH biểu kiến trong các giới hạn này tạo ra metanol được thu hồi với hàm lượng alkyl amin ở mức thấp và đồng thời làm giảm hoặc ngăn chặn sự ăn mòn do axit ở thiết bị chưng cất này.

Metanol được thu hồi được tạo ra ở bước d) có thể chứa axetaldehyt với lượng cao hơn so với trong hỗn hợp dung môi đã hydro hóa thu được ở bước c) do thủy phân có xúc tác bằng axit đối với 1,1-đimetoxyetan và 2,4-dimetyl-1,3-đioxolan trong quá trình chưng cất.

Ở bước e) của quy trình theo sáng chế, metanol đã thu hồi ở bước d) được cho đi qua lớp nhựa trao đổi ion có tính axit để tạo ra metanol đã được xử lý. Có thể dùng cả hai loại nhựa trao đổi ion có tính axit mạnh và nhựa trao đổi ion có tính axit yếu. Tốt hơn nếu nhựa trao đổi ion có tính axit mạnh chứa nhóm SO_3H và nhựa trao đổi ion có tính axit yếu chứa nhóm COOH . Tốt nhất là nhựa trao đổi ion có tính axit mạnh chứa các nhóm axit sulfonic. Tốt hơn nếu nhựa trao đổi ion có tính axit gốc polyme hữu cơ, ví dụ, polystyren liên kết ngang, hoặc polyme có cấu trúc lai hữu cơ-vô cơ như polysiloxan. Nhựa trao đổi ion có tính axit có thể là chất rắn dạng gel hoặc chất rắn có cấu trúc lỗ lớn. Tốt hơn nếu hai lớp trao đổi ion được sắp xếp song song nhằm cho phép tái tuần hoàn nhựa trao đổi ion này mà không làm gián đoạn quá trình xử lý metanol. Tốt hơn nếu độ pH biểu kiến của metanol đã xử lý được điều chỉnh và nhựa trao đổi ion có tính axit được thay thế hoặc tái sử dụng khi độ pH biểu kiến của metanol đã được xử lý vượt quá trị số ngưỡng. Tốt hơn nếu trị số ngưỡng này được chọn cao hơn từ 2 đến 4 đơn vị độ pH biểu kiến của metanol đã được xử lý mà thu được với nhựa trao đổi ion có tính axit mới hoặc tái sử dụng.

Nói chung, metanol đã được xử lý được tạo ra ở bước e) chứa axetaldehyt với lượng thấp hơn so với trong metanol được thu hồi ở bước d) và chứa 1,1-đimetoxyetan

với lượng cao hơn do axetal hóa axetaldehyt bằng metanol được xúc tác bởi nhựa trao đổi ion có tính axit.

Ở bước f) của quy trình theo sáng chế, metanol đã xử lý ở bước e) được tái tuần hoàn vào bước a). Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng, trái với những gì được mong đợi trong đơn WO 03/093255 về 1,1-dimetoxyetan làm bất hoạt chất xúc tác, việc tái sử dụng metanol đã xử lý được tạo ra ở bước e) vào bước epoxy hóa a) không làm bất hoạt chất xúc tác titan zeolit dùng cho phản ứng epoxy hóa một cách đáng kể, nhưng việc tái tuần hoàn metanol được thu hồi ở bước d) mà không xử lý bằng nhựa trao đổi ion có tính axit lại không làm bất hoạt chất xúc tác titan zeolit dùng cho phản ứng epoxy hóa.

Tốt hơn nếu các bước từ a) đến f) của quy trình theo sáng chế được thực hiện một cách liên tục, tốt hơn là dùng lò phản ứng được hoạt động một cách liên tục ở các bước a) và c) và ở tháp tinh cất trong các bước tách b) và d).

Theo một phương án được ưu tiên của quy trình theo sáng chế, propen oxit thô chứa propen oxit với lượng nằm trong khoảng từ 15 đến 97% khối lượng, metanol với lượng nằm trong khoảng từ 2 đến 84% khối lượng, và axetaldehyt đã tách ở bước b) và propen oxit thô này được đem cất chiết trong tháp cất chiết. Sử dụng dung môi chiết có nước và hợp chất dễ phản ứng chứa nhóm NH_2 và có khả năng phản ứng với axetaldehyt trong các điều kiện cất chiết được nạp vào tháp cất chiết cùng với dòng nạp liệu hoặc nạp riêng ở điểm nạp liệu bên trên điểm nạp propen oxit thô. Bước cất chiết tạo ra sản phẩm cất ngọn là propen oxit tinh khiết và sản phẩm đáy tháp chứa nước và metanol, và sản phẩm đáy tháp chứa nước và metanol được hydro hóa có xúc tác ở bước c) để hydro hóa sản phẩm được tạo ra từ phản ứng giữa axetaldehyt với hợp chất dễ phản ứng chứa nhóm NH_2 .

Propen oxit thô chứa propen oxit với lượng nằm trong khoảng từ 15 đến 97% khối lượng, metanol với lượng nằm trong khoảng từ 2 đến 84% khối lượng, và axetaldehyt có thể được tách ở bước b) bằng cách liên tục giảm áp suất, chưng cất trong cột tách sơ bộ và tách propen trong cột tách propen như đã được mô tả trên đây.

Bước cất chiết propen oxit thô được thực hiện trong tháp cất chiết. Tháp cất chiết này có thể là các đĩa riêng biệt chứa cột đĩa như đĩa dạng rây hoặc khay dạng mũ sủi bọt. Tháp cất chiết này cũng có thể là các tháp đã nạp chất xúc tác và cả hai kiểu nạp ngẫu nhiên cũng như nạp theo kết cấu, ví dụ, có thể dùng mâm đĩa lưới kim loại. Tháp cất chiết này cũng có thể kết hợp các phân đoạn gồm các đĩa riêng biệt với phân đoạn nạp chất xúc tác. Nói chung, tháp cất chiết này cũng có ít nhất một thiết bị ngưng phần ngọn và ít nhất một cột đun lại. Tốt hơn nếu tháp cất chiết này có ít nhất hai điểm nạp liệu, điểm nạp liệu A để nạp propen oxit thô vào phần giữa của tháp và điểm nạp liệu B nằm ở phía trên điểm nạp liệu A để nạp dung môi chiết có nước. Các điểm nạp liệu này phân định ba phần của tháp cất chiết này, phần tách nằm giữa đáy tháp và điểm nạp liệu A, phần chiết nằm giữa điểm nạp liệu A và điểm nạp liệu B và phần cất nằm giữa điểm nạp liệu B và phần đỉnh của tháp cất chiết này. Tốt hơn nếu tháp chưng cất được dùng có hiệu suất tách ở phần tách nằm trong khoảng từ 10 đến 30 tầng lý thuyết, hiệu suất tách ở phần chiết nằm trong khoảng từ 15 đến 40 tầng lý thuyết và hiệu suất tách ở phần cất nằm trong khoảng từ 20 đến 60 tầng lý thuyết, ví dụ, tốt hơn nếu điểm nạp liệu B nằm bên trên điểm nạp liệu A từ 15 đến 40 tầng tách lý thuyết và bên dưới đỉnh của tháp cất chiết này từ 20 đến 60 tầng tách lý thuyết.

Tốt hơn nếu dung môi chiết có nước chứa nước với lượng hơn 80% khối lượng, tốt hơn nữa là trên 90% khối lượng nước. Tốt hơn nếu dung môi chiết có nước này không chứa thêm dung môi khác trừ nước. Tốt hơn nếu dung môi chiết này được nạp với lượng sao cho tạo ra tỷ lệ khối lượng giữa dung môi chiết này và lượng metanol có trong propen oxit thô nằm trong khoảng từ 0,01 đến 1, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,03 đến 0,2. Việc dùng một lượng dung môi chiết có nước như vậy làm cho bước chiết metanol và sản phẩm propen oxit với hàm lượng metanol thấp trở nên có hiệu quả và đồng thời, tránh việc thủy phân propen oxit trong tháp cất chiết.

Ngoài dung môi chiết có nước, hợp chất dễ phản ứng chứa nhóm NH_2 và có khả năng phản ứng với axetaldehyt trong các điều kiện cất chiết được nạp vào tháp cất chiết này cùng với dòng nạp liệu vào tháp chiết hoặc nạp riêng ở điểm nạp liệu bên trên điểm nạp propen oxit thô. Tốt hơn nếu hợp chất dễ phản ứng này được nạp vào

tháp cất chiết đã được nạp dung môi chiết. Tốt hơn nếu lượng hợp chất dễ phản ứng nạp vào tháp chưng cất được chọn sao cho tỷ lệ mol giữa hợp chất dễ phản ứng này với axetaldehyt nằm trong khoảng từ 0,5 đến 10. Việc dùng lượng hợp chất dễ phản ứng như vậy làm cho việc chuyển hóa các hợp chất carbonyl thành các hợp chất có điểm sôi cao trở nên có hiệu quả và tạo ra sản phẩm propen oxit chứa axetaldehyt và các hợp chất carbonyl khác với hàm lượng thấp. Đồng thời, sự tạo thành sản phẩm phụ do các phản ứng giữa hợp chất dễ phản ứng này với propen oxit có thể được giữ ở mức thấp.

Theo một phương án được ưu tiên, hợp chất dễ phản ứng này có cấu tạo R^1-Y-NH_2 , trong đó Y là oxy hoặc NR^2 và R^1 và R^2 độc lập với nhau là hydro, nhóm alkyl hoặc nhóm aryl. Tốt hơn nếu hợp chất có cấu tạo R^1-Y-NH_2 là hydrazin. Hydrazin hydrat và các muối của hydrazin có thể được dùng thay cho hydrazin. Sau đó, tốt hơn nếu lượng hợp chất dễ phản ứng đã nạp vào tháp chưng cất được chọn sao cho tỷ lệ mol giữa hợp chất dễ phản ứng này với axetaldehyt nằm trong khoảng từ 0,5 đến 2.

Theo một phương án được ưu tiên, hợp chất dễ phản ứng này là diaminoalkan chứa từ 2 đến 6 nguyên tử cacbon, tốt hơn là 1,2-diaminoetan, 1,2-diaminopropan hoặc 1,3-diaminopropan và tốt nhất là 1,2-diaminoetan. Tốt hơn nếu lượng hợp chất dễ phản ứng đã nạp vào tháp chưng cất được chọn sao cho tỷ lệ mol giữa hợp chất dễ phản ứng này với axetaldehyt nằm trong khoảng từ 0,5 đến 10, Tốt hơn nếu nữa là nằm trong khoảng từ 3 đến 8. So với hợp chất dễ phản ứng có cấu tạo R^1-Y-NH_2 , việc dùng diaminoalkan làm hợp chất dễ phản ứng làm giảm sự hình thành amin dễ bay hơi khi sản phẩm được tạo ra từ phản ứng giữa axetaldehyt với hợp chất dễ phản ứng chứa nhóm NH_2 được hydro hóa trong bước hydro hóa tiếp theo đối với sản phẩm đáy của quá trình cất chiết.

Sản phẩm đáy được tạo ra bằng tháp cất chiết, bao gồm nước, metanol và sản phẩm phản ứng được tạo ra từ phản ứng giữa axetaldehyt với hợp chất dễ phản ứng chứa nhóm NH_2 . Sản phẩm đáy này được hydro hóa có xúc tác ở bước c) nhằm hydro hóa sản phẩm phản ứng được tạo ra từ phản ứng giữa axetaldehyt với hợp chất dễ phản ứng chứa nhóm NH_2 . Oxim và hydrazon được tạo thành cùng với hợp chất dễ phản

ứng có cấu tạo R^1-Y-NH_2 sẽ được hydro hóa bằng cách hydro phân liên kết oxy-nitơ hoặc liên kết nitơ-nitơ. Imin được tạo thành từ axetaldehyt và các điaminoalkan sẽ được hydro hóa thành các amin tương ứng. Tốt hơn nếu sản phẩm đã tạo ra bằng cách cất chiết được hóa hợp với hỗn hợp dung môi thu được ở bước b) trước khi đem hydro hóa có xúc tác ở bước c).

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1

Axetal hóa axetaldehyt bằng metanol được xúc tác bởi nhựa trao đổi ion có tính axit

Bổ sung 1500ppm axetaldehyt và 1490ppm propionaldehyt theo khối lượng vào metanol và khuấy 300ml dung dịch thu được cùng với 160g nhựa trao đổi ion DOWEXTM MarathonTM C trong 4 giờ ở nhiệt độ khoảng 20°C. Phân tích dung dịch thu được bằng phương pháp sắc ký khí (GC) và dung dịch này chứa 200ppm axetaldehyt, 230ppm propionaldehyt, 1930ppm 1,1-dimetoxyetan và 1810ppm 1,1-dimetoxypropan.

Ví dụ 2

Epoxy hóa propen bằng cách thu hồi hỗn hợp dung môi, hydro hóa hỗn hợp dung môi, metanol đã thu hồi bằng cách chưng cất với bước bổ sung axit và xử lý metanol thu hồi bằng nhựa trao đổi ion trước khi tái tuần hoàn vào bước epoxy hóa.

Propen được epoxy hóa trong lò phản ứng dạng bó ống đã được làm lạnh với chất xúc tác tầng cố định trên chất xúc tác titan silicalit dạng ép đùn được sắp xếp trong các ống của lò phản ứng. Hỗn hợp chứa propen với lượng 40%, hydro peroxit với lượng 7,7%, nước với lượng 3,3%, metanol với lượng 49% theo khối lượng và amoniac với lượng 80ppm đã được nạp vào đỉnh lò phản ứng và được cho đi qua chất xúc tác tầng cố định ở trạng thái chảy tia. Áp suất trong lò phản ứng này được duy trì ở 2,6MPa bằng cách đưa nitơ vào lò. Về cơ bản, nhiệt độ trong lò phản ứng này được duy trì ở nhiệt độ ổn định nằm trong khoảng từ 25 đến 60°C, điều chỉnh nhiệt độ trong

toàn bộ phản ứng epoxy hóa để duy trì việc chuyển hóa ổn định hydro peroxit về cơ bản ở mức 97%.

Hỗn hợp phản ứng đi khỏi lò phản ứng này được làm giảm áp suất tới 0,25MPa và chất lỏng đã được làm giảm áp suất được nạp vào cột chưng cất sơ bộ nhằm tạo ra sản phẩm cất ngọn chứa propen oxit, metanol, propen còn dư và axetaldehyt và sản phẩm đáy chứa metanol, nước và hydro peroxit không phản ứng. Propen oxit và metanol được cô đặc từ sản phẩm cất ngọn của cột tách sơ bộ và propen được tách ra khỏi phần ngưng tụ thu được trong cột tách propen nhằm tạo ra dòng sản phẩm đáy là propen oxit thô chứa propen oxit với lượng 23%, metanol với lượng 70% và axetaldehyt với lượng 380ppm. Propen oxit thô được tinh chế bằng cách cất chiết, dùng 55g dung dịch nước hydrazin hydrat 0,8% khối lượng trên mỗi kg propen oxit thô làm dung môi chiết. Đã thu được sản phẩm cất ngọn của tháp chưng cất là propen oxit tinh khiết chứa metanol và axetaldehyt với lượng nhỏ hơn 5ppm.

Sản phẩm đáy của tháp cất chiết này được kết hợp với sản phẩm đáy thu được từ cột tách sơ bộ và được hydro hóa liên tục với chất xúc tác niken dùng cho phản ứng hydro hóa trong lò phản ứng dạng chảy tia qua tầng cố định. Phản ứng hydro hóa được thực hiện ở 100°C và áp suất 1,5Mpa, tốc độ nguyên liệu WHSV: 4/giờ. Hỗn hợp dung môi đã hydro hóa thu được thường chứa metanol với lượng 78%, nước với lượng 17% và axetaldehyt với lượng 80ppm, được xác định bằng phân tích GC.

Hỗn hợp dung môi đã hydro hóa được làm giảm áp suất và nạp vào tầng 14 (tính từ đỉnh tháp) của tháp chưng cất metanol đầu tiên gồm 20 tầng lý thuyết được hoạt động một cách liên tục ở áp suất 0,5MPa. Dòng metanol được thu hồi đầu tiên chứa metanol với lượng 96% và nước với lượng 4% khối lượng được dùng làm sản phẩm cất ngọn. Sản phẩm đáy được nạp vào tháp chưng cất metanol thứ hai gồm 30 tầng lý thuyết được hoạt động một cách liên tục ở áp suất 1,0MPa. Đã thu được dòng metanol được thu hồi thứ hai chứa metanol với lượng 96% khối lượng và 4% khối lượng nước làm sản phẩm cất ngọn. Axit sulfuric đậm đặc được bổ sung vào hỗn hợp dung môi đã hydro hóa trước khi nó được nạp vào tháp chưng cất metanol đầu tiên với tỷ lệ sao cho tạo ra độ pH biểu kiến ở sản phẩm đáy của tháp chưng cất metanol thứ hai là 2,2. Sản

phẩm cất ngọn của tháp chưng cất metanol thứ nhất và thứ hai được hóa hợp với nhau. Sản phẩm cất ngọn đã hóa hợp thường có trong dòng metanol thu hồi ngược dòng với chất trao đổi ion chứa axetaldehyt với lượng 100ppm.

Sản phẩm cất ngọn đã hóa hợp được cho đi qua một trong hai cột trao đổi ion song song chứa nhựa trao đổi ion DOWEXTM MarathonTM C với thời gian lưu trung bình là 5 phút. Sau khi xử lý bằng nhựa trao đổi ion này, metanol được thu hồi thường chứa 15ppm axetaldehyt.

Hình 1 minh họa các nồng độ axetaldehyt trong hỗn hợp dung môi đã hydro hóa (A) và trong metanol được thu hồi bằng cách chưng cất trước bước xử lý (B) và sau bước xử lý (C) với nhựa trao đổi ion trong khoảng thời gian 140 giờ.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình epoxy hóa propen, bao gồm các bước sau:

a) cho propen phản ứng với hydro peroxit với sự có mặt của dung môi metanol và chất xúc tác titan zeolit dùng cho phản ứng epoxy hóa để tạo ra hỗn hợp phản ứng,

b) tách propen oxit thô và hỗn hợp dung môi chứa metanol, nước và peroxit ra khỏi hỗn hợp phản ứng thu được ở bước a),

c) thực hiện phản ứng hydro hóa có xúc tác đối với hỗn hợp dung môi thu được ở bước b) để hydro hóa peroxit có trong đó, tạo ra hỗn hợp dung môi đã hydro hóa chứa axetaldehyt với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 1000mg/kg,

d) tách hỗn hợp dung môi đã hydro hóa thu được ở bước c) trong ít nhất một tầng chưng cất, bổ sung axit vào hỗn hợp dung môi đã hydro hóa thu được ở bước c) hoặc vào ít nhất một tầng chưng cất để tạo ra metanol thu hồi dưới dạng sản phẩm cất ngon,

e) cho metanol thu hồi thu được ở bước d) đi qua lớp nhựa trao đổi ion có tính axit để tạo ra metanol đã được xử lý, và

f) tái tuần hoàn metanol đã được xử lý ở bước e) vào bước a).

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó ở bước d), axit được bổ sung vào với lượng sao cho tạo ra nito dưới dạng hợp chất nito hữu cơ trong metanol thu hồi với lượng nhỏ hơn 250ppm khối lượng.

3. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó axit sulfuric được bổ sung vào bước d).

4. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó nhựa trao đổi ion có tính axit dùng ở bước e) chứa các nhóm axit sulfonic.

5. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó độ pH biểu kiến của metanol đã được xử lý ở bước e) được điều chỉnh và nhựa trao đổi ion có tính axit

được thay thế hoặc tái chế khi độ pH biểu kiến của metanol đã xử lý cao hơn trị số ngưỡng.

6. Quy trình theo điểm 5, trong đó trị số ngưỡng cao hơn độ pH biểu kiến của metanol đã xử lý, thu được bằng nhựa trao đổi ion có tính axit mới hoặc tái chế từ 2 đến 4 đơn vị.

7. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó ở bước a), amoniac được bổ sung với tỷ lệ khối lượng giữa amoniac và hydro peroxit ban đầu nằm trong khoảng từ 0,0001 đến 0,003.

8. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, trong đó các bước từ a) đến f) được thực hiện một cách liên tục.

9. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8, trong đó ở bước b), propen oxit thô chứa propen oxit với lượng nằm trong khoảng từ 15% đến 97% khối lượng, metanol với lượng nằm trong khoảng từ 2% đến 84% khối lượng, và axetaldehyt được tách ra, propen oxit thô này được đem cất chiết trong tháp cất chiết, dùng dung môi chiết có nước và nạp hợp chất dễ phản ứng chứa nhóm NH_2 và có khả năng phản ứng với axetaldehyt trong các điều kiện cất chiết trong tháp cất chiết này với dòng nạp liệu vào tháp cất chiết này hoặc nạp riêng biệt tại điểm nạp liệu bên trên điểm nạp propen oxit thô để tạo ra propen oxit tinh khiết dưới dạng sản phẩm cất ngọn và sản phẩm đáy tháp chứa nước và metanol, và thực hiện phản ứng hydro hóa có xúc tác sản phẩm đáy tháp chứa nước và metanol ở bước c) để hydro hóa sản phẩm phản ứng chứa axetaldehyt bằng hợp chất dễ phản ứng chứa nhóm NH_2 .

10. Quy trình theo điểm 9, trong đó hợp chất dễ phản ứng này được chọn từ hydrazin, hydrazin monohydrat và muối hydrazin.

11. Quy trình theo điểm 9, trong đó hợp chất dễ phản ứng này được chọn từ nhóm bao gồm 1,2-điaminoetan, 1,2-điaminopropan và 1,3-điaminopropan.

12. Quy trình theo điểm 11, trong đó hợp chất dễ phản ứng này là 1,2-điaminoetan.

13. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 9 đến 12, trong đó hợp chất dễ phản ứng này được nạp vào tháp cất chiết dưới dạng trộn lẫn với dung môi chiết.
14. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 9 đến 13, trong đó cho sản phẩm đáy được tạo ra bằng cách cất chiết hóa hợp với hỗn hợp dung môi đã tách ở bước b) trước khi hydro hóa có xúc tác sản phẩm này ở bước c).
15. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 9 đến 14, trong đó tỷ lệ mol giữa hợp chất dễ phản ứng và axetaldehyt nằm trong khoảng từ 0,5 đến 10.
16. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 9 đến 15, trong đó tỷ lệ khối lượng giữa dung môi chiết so với lượng metanol có trong propen oxit thô đã nạp nằm trong khoảng từ 0,01 đến 1.

1/1

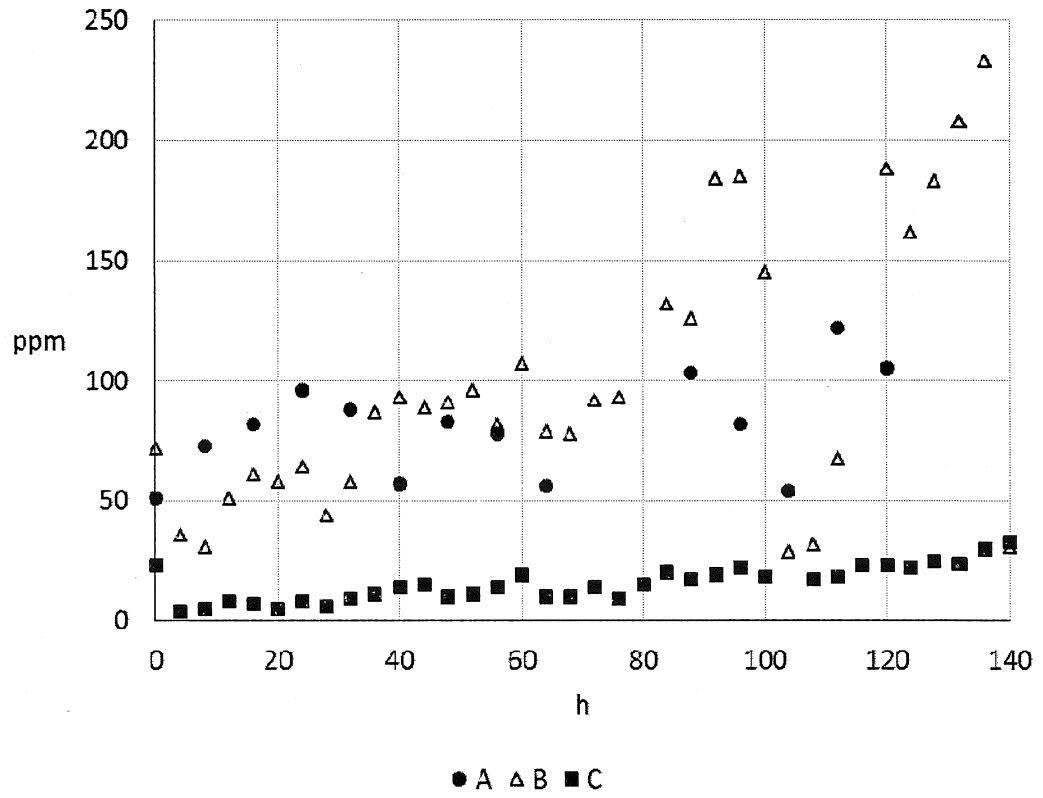


Fig. 1