

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201891220** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2018.12.28

(51) Int. Cl. *C07C 29/48* (2006.01)
C07C 31/20 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2016.11.01

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 1,2-ПРОПАНДИОЛА ИЗ ПРОПЕНА И ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА**

(31) 15196268.5

(32) 2015.11.25

(33) EP

(86) PCT/EP2016/076270

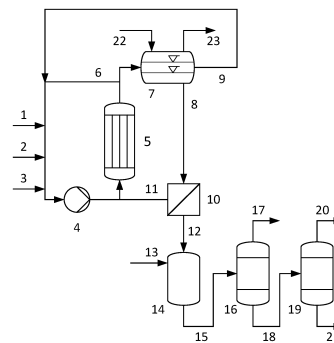
(87) WO 2017/089075 2017.06.01

(71) Заявитель:
ЭВОНИК ДЕГУССА ГМБХ (DE)

(72) Изобретатель:
Видерхольд Хольгер, Больц Давид,
Егер Бернд, Кёле Ханс-Йюрген, Имм
Зебастиан, Тиле Георг Фридрих (DE)

(74) Представитель:
Веселицкая И.А., Веселицкий М.Б.,
Кузенкова Н.В., Каксис Р.А., Белоусов
Ю.В., Куликов А.В., Кузнецова Е.В.,
Соколов Р.А., Кузнецова Т.В. (RU)

(57) В заявке описан способ получения 1,2-пропандиола из пропена и пероксида водорода, заключающийся в выполнении следующих стадий: а) пропен подвергают реакции с пероксидом водорода в присутствии смеси катализаторов, содержащей межфазный катализатор и гетерополивольфрамат, при этом такую реакцию проводят в жидкой смеси из водной фазы со значением рН максимум 6 и органической фазы, б) двухфазную смесь со стадии а) разделяют на водную фазу и содержащую пропенноксид органическую фазу, в) пропенноксид, содержащийся в отделенной органической фазе, возвращают в реакцию на стадии а) и г) из отделенной на стадии б) водной фазы выделяют 1,2-пропандиол.



A1

201891220

201891220

A1

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 1,2-ПРОПАНДИОЛА ИЗ ПРОПЕНА И ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Настоящее изобретение относится к способу получения 1,2-пропандиола из пропена и пероксида водорода, не требующему выделения и очистки пропеноксида.

1,2-Пропандиол промышленно получают взаимодействием пропеноксида (пропиленоксида) с водой. Пропеноксид промышленно получают эпоксицированием пропена (пропилена). При осуществлении хорошо зарекомендовавшего себя на практике способа пропеноксид до его превращения в 1,2-пропандиол сначала выделяют из реакционной смеси из процесса эпоксицирования и очищают.

При получении пропеноксида по НРРО-способу (где аббревиатура "НРРО" означает сокращение от *англ.* "Hydrogen Peroxide to Propylene Oxide", "превращение пропилена в пропиленоксид окислением пероксидом водорода"), при осуществлении которого пропен подвергают взаимодействию с пероксидом водорода в присутствии силикалита титана в метаноле в качестве растворителя, в качестве побочных продуктов получают 1,2-пропандиол и его простой монометилловый эфир. В WO 04/009568 предлагается получать из реакционной смеси из НРРО-процесса путем дистилляции сырой пропеноксид с его содержанием 95-99%, подвергать его без дополнительной очистки взаимодействию с водой с образованием 1,2-пропандиола и очищать совместно с 1,2-пропандиолом, отделенным в качестве побочного продукта от кубового продукта, образовавшегося в процессе дистилляции. При осуществлении этого способа пропеноксид также выделяют и превращают в 1,2-пропандиол в отдельном реакторе.

У J. Guojie и др. в Chinese Journal of Catalysis, 26, 2005, сс. 1005-1010, описано эпоксицирование пропена пероксидом водорода в присутствии четвертичного гетерополифосфатовольфрамата аммония в качестве катализатора в двухфазной реакционной смеси с CHCl_3 или смесью толуола и трибутилфосфата в качестве растворителя. Для улучшения селективности по пропеноксиду вводят K_2HPO_4 или Na_2HPO_4 в качестве добавки. Без введения

такой добавки получают больше 1,2-пропандиола, чем пропеноксида, с селективностью по 1,2-пропандиолу от 41,2 до 56,3%.

У J. Кауг и др. в Catal. Commun., 5, 2004, сс. 709-713, описано
эпоксидование пропена пероксидом водорода в присутствии
5 пероксополивольфрамата метилтриоктиламмония. Эпоксидование проводят
либо в микроэмульсии, приготовленной путем добавления поверхностно-
активного вещества Brij[®] 30, либо в двухфазной системе с 1,2-дихлорэтаном в
качестве растворителя. При проведении реакции в двухфазной системе для
10 повторного использования катализатора разделяют фазы, органическую фазу
экстрагируют водой и удаляют пропеноксид и непрореагировавший пропен
путем продувки азотом при 60°C. При проведении реакции в микроэмульсии для
повторного использования катализатора предлагается проводить
ультрафильтрацию для отделения катализатора и воды.

У S.R. Chowdhury и др. в Chem. Eur. J., 12, 2006, сс. 3061-3066, описано
15 эпоксидование циклооктена пероксидом водорода в присутствии
[CH₃N(C₈H₁₇)₃]₁₂[WZn₃(ZnW₉O₃₄)₂] в качестве катализатора и толуола в
качестве растворителя с отделением катализатора путем фильтрации через
алюмооксидные мембраны со средним радиусом пор от 2,3 до 4,3 нм.
Фильтрацией через алюмооксидную мембрану со средним радиусом пор 2,3 нм
20 отделяли также Na₁₂[WZn₃(ZnW₉O₃₄)₂] от водного раствора.

У S.S. Luthra и др. в J. Membr. Sci., 201, 2002, сс. 65-75, описано отделение
межфазных катализаторов – тетра-*n*-бутиламмонийбромида и тетра-*n*-
октиламмонийбромида – от толуола путем нанофильтрации (фильтрования через
наномембрану).

25 При создании изобретения было установлено, что превращение пропена
взаимодействием с пероксидом водорода в 1,2-пропандиол возможно с
высокими выходом и селективностью в одну стадию в том случае, когда
реакцию проводят с использованием комбинации из межфазного катализатора и
гетерополивольфрамата в реакционной смеси с двумя жидкими фазами, значение
30 рН водной фазы поддерживают ниже 6, пропеноксид, содержащийся в
органической фазе реакционной смеси, возвращают в реактор, а из водной фазы
выделяют 1,2-пропандиол.

Объектом изобретения является в соответствии с этим способ получения 1,2-пропандиола из пропена и пероксида водорода, заключающийся в выполнении следующих стадий:

а) пропен подвергают реакции с пероксидом водорода в присутствии смеси катализаторов, содержащей межфазный катализатор и гетерополивольфрамат, при этом такую реакцию проводят в жидкой смеси из водной фазы со значением рН максимум 6 и органической фазы,

б) двухфазную смесь со стадии а) разделяют на водную фазу Ф1 и органическую фазу Ф2,

в) пропенноксид, содержащийся в отделенной органической фазе Ф2, возвращают в реакцию на стадии а) и

г) из отделенной на стадии б) водной фазы Ф1 выделяют 1,2-пропандиол.

При осуществлении предлагаемого в изобретении способа на стадии а) пропен подвергают реакции с пероксидом водорода в присутствии смеси катализаторов, содержащей межфазный катализатор и гетерополивольфрамат. Реакцию проводят в жидкой смеси из двух жидких фаз, одна из которых представляет собой водную фазу, а другая – органическую фазу.

Пропен можно использовать в чистом виде или в смеси с пропаном, на долю которого может приходиться до 20 мол.%. В предпочтительном варианте на долю пропана в применяемом пропене приходится менее 5 мол.%.
20

Пероксид водорода в предпочтительном варианте используют в виде водного раствора, предпочтительно с содержанием пероксида водорода от 10 до 80 мас.%, особенно предпочтительно от 30 до 70 мас.%. При осуществлении предлагаемого в изобретении способа пероксид водорода можно использовать в виде сырого продукта, получаемого антрахиноновым способом получения пероксида водорода на стадии экстракции.
25

Водная фаза содержит воду, непрореагировавший пероксид водорода и образовавшийся 1,2-пропандиол. Органическая фаза содержит пропен и образовавшийся в качестве промежуточного продукта пропенноксид и может, кроме того, содержать пропан, источником которого служит используемый пропен. Дополнительно органическая фаза может содержать по меньшей мере один не смешивающийся с водой растворитель.
30

Применяемая при осуществлении предлагаемого в изобретении способа смесь катализаторов содержит гетерополивольфрамат, в котором гетероатом

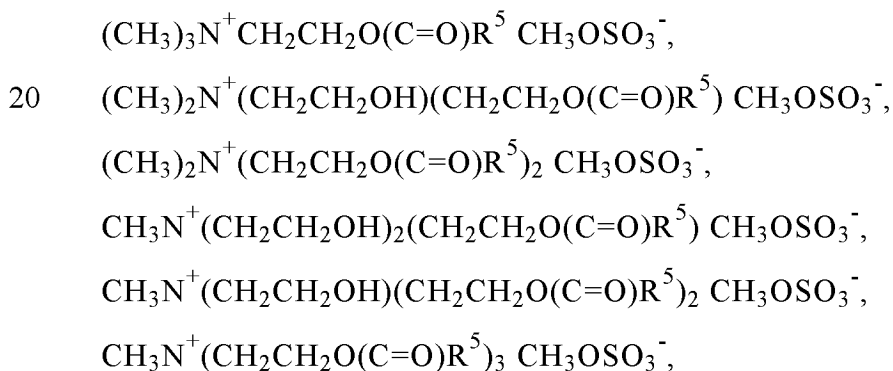
предпочтительно представляет собой фосфор или мышьяк, особенно предпочтительно фосфор, т.е. в особенно предпочтительном варианте гетерополивольфрамат представляет собой поливольфраматофосфат.

5 Гетерополивольфраматы известны специалисту из уровня техники. Наиболее предпочтительны поливольфраматофосфаты, у которых молярное соотношение между фосфором и вольфрамом составляет от 1:2 до 1:12. В предпочтительном варианте поливольфраматофосфат образуется *in situ* в жидкой смеси на стадии а) из фосфорной кислоты и вольфрамата натрия, при этом фосфорную кислоту и вольфрамат натрия преимущественно используют при молярном соотношении
10 между фосфором и вольфрамом в пределах от 1:2 до 10:1, особенно предпочтительно от 4:1 до 8:1. Из поливольфраматофосфата в водной фазе при взаимодействии с пероксидом водорода образуются пероксовольфраматы и пероксовольфраматофосфаты, например $\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4^{3-}$ и $\text{HPO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_2^{2-}$, а также их частично протонированные формы.

15 Применяемая при осуществлении предлагаемого в изобретении способа смесь катализаторов содержит, кроме того, межфазный катализатор. Такой межфазный катализатор содержит катион или соединение, которое образует в водной фазе катион, который может образовывать с пероксовольфраматом или гетерополипероксовольфраматом растворимую в органической фазе соль. В
20 предпочтительном варианте межфазный катализатор содержит однозарядный катион или соединение, которое образует в водной фазе однозарядный катион. Для применения в качестве межфазного катализатора пригодны четвертичные аммониевые соли, третичные амины или четвертичные фосфониевые соли. К пригодным четвертичным аммониевым солям относятся тетраалкиламмониевые соли, содержащие в общей сложности по меньшей мере 12 атомов углерода в алкильных группах, например додецилтриметиламмониевые соли,
25 гексадецилтриметиламмониевые соли, октадецилтриметиламмониевые соли, метилтрибутиламмониевые соли и метилтриоктиламмониевые соли. Пригодны четвертичные аммониевые соли с одно- или двухвалентными анионами,
30 например хлорид, бромид, нитрат, сульфат, гидрофосфат, дигидрофосфат, метилсульфонат, метилсульфат и этилсульфат. К пригодным третичным аминам относятся додецилдиметиламин, гексадецилдиметиламин, октадецилдиметиламин, трибутиламин и триоктиламин. Межфазный катализатор

используют преимущественно в количестве, при котором в жидкой смеси молярное соотношение между межфазным катализатором и вольфрамом устанавливается на величину в пределах от 0,2:1 до 3:1, особенно предпочтительно от 0,4:1 до 1:1, при этом такое молярное соотношение
5 относится к содержащимся в применяемом межфазном катализаторе катионам или образующим их соединениям и к используемому количеству вольфрама.

В одном из предпочтительных вариантов межфазный катализатор содержит по меньшей мере одну соль с третичным или четвертичным аммоний-ионом структуры $R^1R^2R^3R^4N^+$, где R^1 представляет собой остаток $Y-O(C=O)R^5$, в
10 котором Y обозначает один из таких остатков, как CH_2CH_2 , $CH(CH_3)CH_2$ и $CH_2CH(CH_3)$, а R^5 обозначает алкильный остаток или алкенильный остаток с 11-21 атомом углерода, R^2 представляет собой водород или алкильный остаток с 1-4 атомами углерода и R^3 и R^4 независимо друг от друга представляют собой остаток, указанный для R^1 , алкильный остаток с 1-4 атомами углерода или
15 $Y-OH$. Предпочтительны четвертичные аммониевые соли с метилсульфатом в качестве аниона, в которых R^2 представляет собой метильный остаток, а R^5 представляет собой линейный алкильный остаток или алкенильный остаток. К особенно предпочтительным солям относятся



25 (CH_3)₃N⁺CH₂CH(CH₃)O(C=O)R⁵ CH₃OSO₃,
(CH_3)₂N⁺(CH₂CH(CH₃)OH)(CH₂CH(CH₃)O(C=O)R⁵) CH₃OSO₃⁻ и
(CH_3)₂N⁺(CH₂CH(CH₃)O(C=O)R⁵)₂ CH₃OSO₃⁻, в каждой из которых R^5 представляет собой линейный алкильный остаток или алкенильный остаток с 11-21 атомом углерода. Наиболее предпочтительной солью является

30 (CH_3)₂N⁺(CH₂CH(CH₃)O(C=O)R⁵)₂ CH₃OSO₃⁻, в которой R^5 представляет собой алкильный остаток или алкенильный остаток с 11-17 атомами углерода.

Межфазные катализаторы в данном варианте позволяют получать их путем этерификации этаноламина, изопропаноламина, диэтанолламина, диизопропаноламина, триэтанолламина или триизопропаноламина жирной кислотой и путем последующей кватернизации диметилсульфатом и обладают перед тетраалкиламмониевыми солями тем преимуществом, что им присуща хорошая биоразлагаемость и что образующаяся при осуществлении предлагаемого в изобретении способа сточная вода может без ее дальнейшей предварительной подготовки подаваться в установку биологической очистки сточных вод. Использование предпочтительных солей с метилсульфатом в качестве аниона позволяет, кроме того, снизить коррозионную активность реакционной смеси по сравнению с тетраалкиламмонийгалогенидами.

Межфазный катализатор в данном варианте предпочтительно смешивают с по меньшей мере одним растворителем, выбранным из этанола и 2-пропанола, и в таком виде добавляют в жидкую смесь, в которой протекает реакция.

Применение таких растворителей позволяет точнее дозировать межфазный катализатор и равномернее распределять его в жидкой смеси.

Межфазный катализатор и гетерополивольфрамат можно подавать на стадию реакции в виде их смеси либо отдельно друг от друга. В предпочтительном варианте межфазный катализатор и гетерополивольфрамат подают на стадии а) отдельно друг от друга.

Реакцию пропена с пероксидом водорода проводят при значении рН водной фазы максимум 6. В предпочтительном варианте значение рН водной фазы поддерживают в пределах от 1,0 до 3,5, особенно предпочтительно от 2,0 до 3,0. Значение рН можно при этом поддерживать в указанном интервале путем добавления кислоты, преимущественно серной или фосфорной кислоты, или путем добавления основания, преимущественно натрового щелока. Термин "значение рН" относится при этом к кажущемуся значению рН, измеренному с использованием стеклянного электрода, который калибруют водными буферными растворами. Благодаря установке величины рН на значение, лежащее в предпочтительном интервале, удается добиться высокой селективности по 1,2-пропандиолу и воспрепятствовать накоплению пропеноксида в водной фазе, что упрощает последующее выделение из нее 1,2-пропандиола.

Реакцию пропена с пероксидом водорода в предпочтительном варианте проводят с молярным избытком пропена, который при этом преимущественно

используют в молярном соотношении между ним и пероксидом водорода от 1,1:1 до 10:1.

5 Реакцию преимущественно проводят при температуре в пределах от 30 до 100°C, особенно предпочтительно от 70 до 90°C. Реакция преимущественно протекает при давлении, которое выше давления насыщенного пара пропена при температуре реакции, и поэтому преобладающая часть пропена присутствует в органической фазе жидкой смеси.

10 Реакцию пропена с пероксидом водорода можно проводить с добавлением растворителей или без их добавления. В предпочтительном варианте реакцию проводят в присутствии по меньшей мере одного растворителя, который имеет температуру кипения выше 100°C, преимущественно выше 120°C, а также водорастворимость при 20°C менее 250 мг/кг. В качестве растворителя можно использовать спирты с одной или несколькими гидроксигруппами, простые эфиры, сложные эфиры, кетоны или алкилированные ароматические углеводороды. Применение растворителя позволяет повысить долю гетерополивольфрамата в органической фазе. В предпочтительном варианте количество растворителя выбирают таким, чтобы на его долю в органической фазе в ходе реакции приходилось от 10 до 90 мас.%.
15

20 В одном из особенно предпочтительных вариантов растворителем служит эпоксициклический метиловый эфир жирной кислоты. Помимо этого вместо эпоксициклического метилового эфира жирной кислоты возможно также использование соответствующего метилового эфира жирной кислоты с ненасыщенными жирнокислотными остатками, который в жидкой смеси на стадии а) превращается в эпоксициклический метиловый эфир жирной кислоты.
25 Наиболее предпочтительны эпоксициклические метиловые эфиры жирных кислот, у которых источником их жирнокислотных остатков служат растительные масла, прежде всего соевое масло. Преимущество эпоксициклических метиловых эфиров жирных кислот состоит в том, что они малорастворимы в водной фазе и что не требуется никакое выделение таких растворителей из водной фазы реакционной смеси.
30

В еще одном предпочтительном варианте растворителем служит алкилированный ароматический углеводород с 8-12 атомами углерода. К пригодным для применения алкилированным ароматическим углеводородам относятся, например, 1,2-диметилбензол (*o*-ксилол), 1,3-диметилбензол

(*m*-ксилол), 1,4-диметилбензол (*n*-ксилол), этилбензол, 1,2,3-триметилбензол, 1,2,4-триметилбензол, 1,3,5-триметилбензол (мезитилен), 1-этил-2-метилбензол, 1-этил-3-метилбензол и 1-этил-4-метилбензол, а также *n*-пропилбензол. В предпочтительном варианте в качестве растворителя используют смеси

5 углеводородов, содержащие алкилированные ароматические углеводороды с 8-12 атомами углерода в количестве более 50 мас.%, особенно предпочтительно более 80 мас.%. Применение растворителя, содержащего алкилированные ароматические углеводороды с 8-12 атомами углерода, позволяет добиться

10 экстракции значительного количества гетерополивольфрамата в органическую фазу реакционной смеси, благодаря чему удается увеличить количество гетерополивольфрамата, в котором он возвращается в процесс с органической фазой, и упростить рекуперацию гетерополивольфрамата из органической фазы реакционной смеси, в которой происходит реакция пропена с пероксидом

водорода.

15 Межфазный катализатор, молярное соотношение между ним и гетерополивольфрамом, молярное соотношение между гетероатомом гетерополивольфрамата и вольфрамом, молярное соотношение между пропеном и пероксидом водорода, а также тип и количество возможно используемого

20 растворителя выбирают преимущественно с таким расчетом, чтобы обеспечивался перенос максимально возможной части присутствующего в жидкой смеси вольфрама межфазным катализатором в органическую фазу жидкой смеси. В предпочтительном варианте для этого используют один из вышеуказанных межфазных катализаторов на основе эфира жирной кислоты и алканоламина в сочетании с эпоксицированным метиловым эфиром жирной

25 кислоты или со смесями углеводородов, содержащими алкилированные ароматические углеводороды с 8-12 атомами углерода в количестве более 50 мас.%, в качестве растворителя.

Реакцию пропена с пероксидом водорода можно проводить в периодическом или непрерывном режиме, при этом предпочтительно проведение

30 реакции в непрерывном режиме. При проведении реакции в непрерывном режиме концентрация пероксида водорода в водной фазе составляет преимущественно от 0,1 до 5 мас.%, особенно предпочтительно от 0,5 до 3 мас.%. Подобную концентрацию пероксида водорода можно установить путем выбора температуры реакции, молярного соотношения между пропеном и

пероксидом водорода и продолжительности пребывания жидкой смеси в реакторе, в котором происходит указанная реакция.

В ходе реакции жидкую смесь в предпочтительном варианте перемешивают для создания большой межфазной поверхности между водной и органической фазами. Для этого реакцию в предпочтительном варианте проводят в непрерывном режиме в реакторе с циркуляцией, снабженном неподвижными встроенными элементами или насадками, и жидкую смесь пропускают через этот реактор с циркуляцией с такой скоростью ее потока, при которой на встроенных элементах создается турбулентное течение. В качестве встроенных элементов для этого могут использоваться перегородки, статические перемешивающие элементы, регулярные (структурированные) насадки или нерегулярные насадки (насыпные слои насадочных тел). Альтернативно этому или в сочетании с этим можно в качестве встроенных элементов использовать теплообменники, такие как пластинчатые или кожухотрубные теплообменники, у которых между пластинами или в трубах их пучка создается турбулентное течение.

На стадии б) предлагаемого в изобретении способа двухфазную смесь со стадии а) разделяют на водную фазу $\Phi 1$ и органическую фазу $\Phi 2$. Разделение фаз в предпочтительном варианте проводят в отстойнике, при этом для содействия процессу разделения фаз двухфазную смесь можно пропускать через коалесцирующий элемент, содержащий регулярную или нерегулярную насадку с поверхностью, которая смачивается той фазой, которая дисперсно присутствует в двухфазной смеси.

Разделение жидких фаз на стадии б) в предпочтительном варианте проводят в присутствии газовой фазы. При реакции на стадии а) возможно разложение пероксида водорода с образованием кислорода, который в этом случае может содержаться в газовой фазе на стадии б). Поэтому на стадии б) во избежание образования способной воспламениться газовой фазы в предпочтительном варианте содержание кислорода в этой газовой фазе поддерживают путем подвода инертного газа и путем отбора газового потока ниже 7 об.%. В качестве инертного газа можно использовать азот, аргон, диоксид углерода или метан, при этом предпочтительно использование азота.

На стадии в) предлагаемого в изобретении способа содержащийся в органической фазе $\Phi 2$ пропенксид возвращают (рециркулируют) в реакцию на стадии а) для достижения максимально возможной полноты превращения

пропена в 1,2-пропандиол. В предпочтительном варианте в реакцию на стадии а) дополнительно возвращают содержащийся в органической фазе Ф2 гетерополивольфрамат, при этом в особенно предпочтительном варианте на стадию а) в основном полностью возвращают содержащуюся в органической фазе часть смеси катализаторов. Равным образом предпочтителен вариант, в котором в реакцию на стадии а) возвращают содержащийся в органической фазе Ф2 пропен. В том случае, если пропен используется в виде его смеси с пропаном, в предпочтительном варианте при возврате на стадию а) пропан выделяют из органической фазы Ф2 в том же количестве, в котором он присутствует в составе его смеси с пропаном, подаваемой на стадию а). При проведении реакции на стадии а) в непрерывном режиме таким путем удастся избежать накапливания пропана в органической фазе на стадии а).

В одном из предпочтительных вариантов осуществления предлагаемого в изобретении способа отделенную на стадии б) органическую фазу Ф2 полностью или частично возвращают в реакцию на стадии а).

В еще одном предпочтительном варианте осуществления предлагаемого в изобретении способа на стадии в) органическую фазу Ф2 полностью или частично разделяют путем нанофильтрации, т.е. фильтрования через наномембрану, на обогащенный гетерополивольфрамом ретентат (концентрат) и на обедненный гетерополивольфрамом пермеат (фильтрат) и ретентат возвращают в реакцию на стадии а). В предпочтительном варианте всю органическую фазу Ф2 разделяют путем нанофильтрации на ретентат и пермеат. Термин "нанофильтрация" обозначает при этом в соответствии с номенклатурной рекомендацией ИЮПАК обусловленный градиентом давления процесс разделения на мембране (баромембранный процесс разделения), при котором мембрана задерживает частицы и растворенные молекулы диаметром менее 2 нм. Для нанофильтрации на стадии в) используют нанофильтрационную мембрану (наномембрану), которая задерживает в ретентате соль из пероксвольфрамата или гетерополипероксвольфрамата и катиона межфазного катализатора и пропускает с пермеатом пропен. Нанофильтрацию в предпочтительном варианте при этом проводят таким образом, что в ретентате концентрация соли из пероксвольфрамата или гетерополипероксвольфрамата и катиона межфазного катализатора не возрастает до уровня выше концентрации насыщения. Для нанофильтрации можно использовать мембраны на основе

таких полимеров, как полиимид, полиэфиросульфид, полиамид и полидиметилсилоксан. Пригодные для применения в подобных целях наночистратационные мембраны имеются в продаже, например выпускаются компанией Evonik Membrane Extraction Technology MET под названием PuraMem[®] S600, компанией GMT Membrantechnik под названием ONF-2, компанией SolSep под названиями 010306, 030306, 030705 и 030306F, а также компанией AMS Technologies под названием NanoPro[™] SX. В предпочтительном варианте используют известные из DE 19507584, EP 1741481 и WO 2011/067054 композитные мембраны.

10 Наночистратация осуществляется преимущественно как филтратация с поперечным движением потока, предпочтительно при температуре в пределах от 20 до 90°C, особенно предпочтительно от 40 до 80°C. Трансмембранное давление составляет предпочтительно от 2 до 5 МПа. Давление на стороне ретентата может составлять до 10 МПа. Давление на стороне пермеата преимущественно выбирают выше наинизшего давления на стадиях а) и б) предлагаемого в изобретении способа во избежание выделения растворенных компонентов в виде газа на стороне пермеата.

В еще одном, также предпочтительном варианте органическую фазу Ф2 разделяют путем наночистратации на обогащенный гетерополивольфрамом ретентат и на обедненный гетерополивольфрамом пермеат, от пермеата отделяют путем дистилляции поток П1, содержащий непрореагировавший пропен и образовавшийся в виде промежуточного продукта пропенксид, и этот поток П1 возвращают в реакцию на стадии а). Дистилляцию проводят преимущественно при давлении, при котором при охлаждении водой пропен может конденсироваться с дистиллятом. Альтернативно этому дистилляцию можно также проводить при пониженном давлении, конденсировать с дистиллятом пропенксид и лишь часть пропена и сжимать остающийся пар для конденсации пропена. В этом варианте можно с кубовым продуктом, образовавшимся в процессе дистилляции, выводить высококипящие побочные продукты и продукты разложения межфазного катализатора, благодаря чему при проведении реакции на стадии а) в непрерывном режиме удастся избежать накапливания плохо растворимых в воде побочных продуктов и примесей в органической фазе на стадии а). Дистилляционное отделение потока П1 после

нанофильтрации позволяет предотвратить обусловленное нагревом протекание последующей реакции пропеноксида, образовавшегося в виде промежуточного продукта, с каталитической системой, что приводит к образованию побочных продуктов. При проведении реакции на стадии а) предлагаемого в изобретении способа в присутствии растворителя в предпочтительном варианте после 5 дистилляции, направленной на отделение потока П1, кубовый продукт, образовавшийся в процессе этой дистилляции, подают на еще одну дистилляцию, в процессе которой отделяют (отгоняют) растворитель. Отделенный растворитель можно возвращать на стадию а). При использовании пропена в виде его смеси с пропаном дистилляцию в предпочтительном варианте 10 проводят таким образом, что наряду с потоком П1 получают еще один – дополнительный – поток, который состоит в основном из пропена и пропана и из которого выделяют пропеноксид. Из этого дополнительного потока полностью или частично выделяют пропан и полученный при этом, отделенный от пропана или обедненный им пропен в предпочтительном варианте возвращают на стадию 15 а). В предпочтительном варианте при этом пропан выделяют в том же количестве, в котором он присутствует в составе его смеси с пропеном, подаваемой на стадию а). Для этого дистилляцию пермеата можно проводить в два этапа, отделяя при этом на первом этапе дистилляции состоящий в основном 20 из пропена и пропана дополнительный поток, а затем на втором этапе дистилляции – поток П1. Однако в предпочтительном варианте дистилляцию проводят только в одной колонне с боковым отводом, отбирая в виде него поток П1 и отбирая из колонны состоящий в основном из пропена и пропана дополнительный поток в виде головного продукта.

25 В еще одном предпочтительном варианте органическую фазу Ф2 разделяют путем дистилляции на поток П1, содержащий непрореагировавший пропен и образовавшийся в виде промежуточного продукта пропеноксид, а также на обедненный пропеном и пропенксидом поток П2, поток П2 разделяют путем нанофильтрации на обогащенный гетерополивольфрамом ретенат и на 30 обедненный гетерополивольфрамом пермеат, а поток П1 возвращают в реакцию на стадии а). Данный вариант используют преимущественно в том случае, когда на стадии а) предлагаемого в изобретении способа реакция осуществляется в присутствии растворителя, и дистилляцию затем проводят таким образом, что растворитель остается в потоке П2. Растворитель можно

затем выделять из полученного при нанофильтрации пермеата, преимущественно путем дистилляции, и возвращать в реакцию на стадии а). Преимущество данного варианта с отделением потока П1 до нанофильтрации перед ранее описанным вариантом состоит в необходимости разделения путем нанофильтрации существенно меньшего потока, что позволяет использовать для этого аппараты меньших размеров и снизить расход энергии, затрачиваемой на нанофильтрацию. При использовании пропена в виде его смеси с пропаном в этом варианте предпочтительно отделять от потока П1 путем дополнительной дистилляции еще один – дополнительный – поток, который состоит в основном из пропена и пропана и из которого выделен пропенксид до возвращения потока П1 на стадию а). Из этого дополнительного потока полностью или частично выделяют пропан и полученный при этом, отделенный от пропана или обедненный им пропен в предпочтительном варианте возвращают на стадию а). В предпочтительном варианте при этом пропан выделяют в том же количестве, в котором он присутствует в составе его смеси с пропеном, подаваемой на стадию а).

На стадии г) предлагаемого в изобретении способа из отделенной на стадии б) водной фазы Ф1 выделяют 1,2-пропандиол. 1,2-Пропандиол можно выделять из водной фазы путем дистилляции, предпочтительно путем двухэтапной дистилляции, при которой на первом этапе отгоняют воду, а на втором этапе от кубового продукта, полученного на первом этапе, отгоняют 1,2-пропандиол.

В предпочтительном варианте перед выделением 1,2-пропандиола удаляют пероксиды путем каталитического гидрирования. При гидрировании в предпочтительном варианте используют нанесенный катализатор, который содержит один или несколько металлов из группы Ru, Rh, Pd, Pt, Ag, Ir, Fe, Cu, Ni и Co на носителе, в качестве которого предпочтительны активированный уголь, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃ и алюмосиликаты. Предпочтительны катализаторы гидрирования, которые содержат рутений в качестве активного металла. Каталитическое гидрирование проводят преимущественно при парциальном давлении водорода в пределах от 5 до 300 бар и при температуре в пределах от 80 до 180°C, предпочтительно от 90 до 150°C. Катализатор гидрирования можно использовать в виде суспензии или в виде неподвижного слоя, при этом предпочтительно гидрирование в реакторе с неподвижным

орошаемым слоем катализатора. Гидрирование позволяет избежать проблем, обусловленных разложением пероксида водорода при выделении 1,2-пропандиола путем дистилляции, а также позволяет восстанавливать образовавшиеся на стадии а) побочные продукты, а именно: 1-гидроперокси-2-пропанол, 2-гидроперокси-1-пропанол и гидроксиацетон, до 1,2-пропандиола и повысить тем самым его выход.

В предпочтительном варианте на стадии г) предлагаемого в изобретении способа водную фазу $\Phi 1$ разделяют путем нанофильтрации на обогащенный гетерополивольфраматом ретентат и на обедненный гетерополивольфраматом пермеат и ретентат возвращают в реакцию на стадии а), а из пермеата выделяют 1,2-пропандиол. Для нанофильтрации на стадии г) используют нанофильтрационную мембрану, которая задерживает пероксвольфрамат и гетерополипероксвольфрамат в ретентате и пропускает воду и 1,2-пропандиол с пермеатом. Нанофильтрацию проводят при этом таким образом, чтобы в ретентате не превышался предел растворимости гетерополивольфрамата. При проведении реакции на стадии а) в непрерывном режиме в предпочтительном варианте воду возвращают с ретентатом на стадию а) в таком количестве, при котором в водной фазе $\Phi 1$ концентрация 1,2-пропандиола устанавливается на значение в пределах от 10 до 30 мас.%. Соответствующая рециркуляция воды позволяет, с одной стороны, избежать образования дипропиленгликоля и трипропиленгликоля на стадии а), а с другой стороны, поддерживать на низком уровне количество воды, в котором ее требуется отделять от 1,2-пропандиола путем дистилляции. Для нанофильтрации можно использовать мембраны на основе таких полимеров, как полиамид, полиэфирсульфон, полисульфон и полиамидимид. Пригодные для применения в подобных целях нанофильтрационные мембраны имеются в продаже, например выпускаются компанией GE Water & Process Technologies под названием DK Series, компанией Dow Water & Process Solutions под названием DOW FILMTECTM NF, компанией Hydranautics под названиями ESNA, ESP и SWC, компанией Toray Industries под названиями TM700 и TM800, компанией SolSep под названием NF 010206W, а также компанией AMS Technologies под названиями NanoProTM A, NanoProTM S и NanoProTM B.

Дополнительно к нанофильтрации или альтернативно ей из водной фазы Ф1 можно путем адсорбции на носителе удалять вольфрамат и гетерополивольфрамат. В предпочтительном варианте для подобной адсорбции используют один из катионизированных неорганических носителей, описанных в WO 2009/133053 со с. 7, строка 1, до с. 8, строка 29. Адсорбцию на носителе и рекуперацию адсорбированных на нем вольфрамата и гетерополивольфрамата проводят преимущественно способом, описанным в WO 2009/133053 и WO 2013/110419. При использовании адсорбции дополнительно к нанофильтрации на стадии г) адсорбцию предпочтительно проводить после нанофильтрации с целью поддержания потребности в материале носителя на низком уровне.

Нанофильтрацию и адсорбцию на носителе в предпочтительном варианте проводят перед вышеописанным гидрированием во избежание дезактивации (отравления) катализатора гидрирования вольфраматом или гетерополивольфраматом.

В одном из предпочтительных вариантов предлагаемого в изобретении способа на стадии г) отделенную на стадии б) водную фазу Ф1 вводят в контакт с жидким пропенем с получением водной фазы Ф3 и органической фазы Ф4 и органическую фазу Ф4 возвращают в реакцию на стадии а), а из водной фазы Ф3 выделяют 1,2-пропандиол. В данном варианте вольфрам преимущественно не выделяют из водной фазы Ф1, а вместо этого выделяют из водной фазы Ф3, предпочтительно описанным ранее для водной фазы Ф1 способом путем нанофильтрации и/или адсорбции. Введение водной фазы Ф1 в контакт с пропенем в предпочтительном варианте осуществляют в дополнительном реакторе с перемешиванием при продолжительности пребывания в нем, при которой превращение содержащегося в водной фазе пероксида водорода происходит на по меньшей мере 50%, предпочтительно на по меньшей мере 80%. Указанное введение в контакт в таком дополнительном реакторе осуществляет преимущественно при температуре в пределах от 60 до 100°C и при давлении, которые выше давления насыщенного пара пропена при выбранной температуре. В предпочтительном варианте введение водной фазы Ф1 в контакт с пропенем осуществляется в реакторе непрерывного действия, особенно предпочтительно в реакторе с циркуляцией. Использование дополнительного реактора непрерывного действия позволяет достичь высокой

степени превращения пероксида водорода при в целом меньшем объеме реактора.

В данном варианте пропен преимущественно подается в осуществляемый по предлагаемому в изобретении способу процесс лишь на стадии г) и попадает в реакцию на стадии а) с органической фазой Ф4. В том случае, если при осуществлении предлагаемого в изобретении способа используют межфазный катализатор, который в присутствии пероксида водорода переносит более половины вольфрама из водной фазы в жидкий пропен, введение водной фазы Ф1 в контакт с жидким пропеном может также осуществляться по принципу противоточной экстракции, предпочтительно в противоточной экстракционной колонне, и в этом случае содержащийся в водной фазе Ф1 вольфрам затем возвращают на стадию а) с органической фазой Ф4.

На фиг. 1 проиллюстрирован вариант осуществления предлагаемого в изобретении способа, предусматривающий проведение реакции на стадии а) в непрерывном режиме в реакторе с циркуляцией и нанофильтрацию водной фазы на стадии г). Пропен (1), пероксид водорода (2) и смесь катализаторов (3) подаются в реакционный контур, в котором циркулирует перекачиваемая по нему циркуляционным насосом (4) через охлаждаемый кожухотрубный реактор (5) жидкая двухфазная смесь (6), состоящая из водной фазы со значением рН максимум 6 и органической фазы. Из реакционного контура отбирается часть двухфазной смеси (6), соответствующая подаваемому количеству пропена (1), пероксида водорода (2) и смеси катализаторов (3) и разделяемая в фазоразделительной емкости (7) на водную фазу Ф1 (8) и органическую фазу Ф2 (9). Органическая фаза Ф2 (9) возвращается в реакционный контур. Водная фаза Ф1 (8) разделяется путем нанофильтрации (10) на обогащенный гетерополивольфрамом ретентат (11) и на обедненный гетерополивольфрамом пермеат (12). Ретентат (11) возвращается в реакционный контур. Пермеат (12) подвергается путем его взаимодействия с водородом (13) каталитическому гидрированию (14) с образованием гидрированного пермеата (15). При гидрировании непрореагировавший пероксид водорода восстанавливается до воды, а образовавшийся в виде побочного продукта гидроксиацетон – до 1,2-пропандиола. От гидрированного пермеата (15) в ходе первой дистилляции (16) отгоняется вода (17), а затем от кубового продукта (18), образовавшегося при первой дистилляции, в ходе второй

дистилляции (19) отгоняется 1,2-пропандиол (20). В кубе колонны, в которой проводится вторая дистилляция, скапливаются водорастворимые высококипящие соединения (21), например дипропиленгликоль. В газовое пространство фазоразделительной емкости (7) подается инертный газ (22), а из этого газового пространства отбирается кислородсодержащий газовый поток (23) для удаления с ним кислорода, образовавшегося в результате разложения пероксида водорода, и для предотвращения образования способной воспламениться газовой фазы в указанном газовом пространстве.

На фиг. 2 проиллюстрирован вариант осуществления предлагаемого в изобретении способа, дополнительно предусматривающий наночистоту органической фазы с последующей дистилляцией на стадии в). Органическая фаза Ф2 (9) разделяется путем наночистоты (24) на обогащенный гетерополивольфрамом ретентат (25) и на обедненный гетерополивольфрамом пермеат (26). Ретентат (25) возвращается в реакцию на стадии а). Пермеат (26) подается на третью дистилляцию (27), в ходе которой в качестве головного продукта образуется поток П1 (28), содержащий непрореагировавший пропен и образовавшийся в виде промежуточного продукта пропенксид. Этот поток П1 (28) возвращается в реакционный контур. С третьим кубовым продуктом (29), образовавшимся при третьей дистилляции, удаляются водонерастворимые высококипящие соединения, например продукты разложения межфазного катализатора.

На фиг. 3 проиллюстрирован вариант, в котором по сравнению с вариантом осуществления предлагаемого в изобретении способа, проиллюстрированным на фиг. 2, на стадии в) наночистота и дистилляция поменяны местами в последовательности их выполнения. В данном варианте органическая фаза Ф2 (9) подается на третью дистилляцию (27). Полученный в качестве головного продукта при этой дистилляции поток П1 (28), содержащий непрореагировавший пропен и образовавшийся в виде промежуточного продукта пропенксид, возвращается в реакционный контур. Кубовый продукт (29), образовавшийся при третьей дистилляции, разделяется путем наночистоты (24) на обогащенный гетерополивольфрамом ретентат (25) и на обедненный гетерополивольфрамом пермеат (26). Ретентат (25) возвращается в реакцию на стадии а).

На фиг. 4 проиллюстрирован вариант, в котором на стадии г) водная фаза Ф1 еще раз вводится в реакторе в контакт с пропеном, а из образовавшейся в результате этого водной фазы Ф3 выделяется 1,2-пропандиол. В данном варианте водная фаза Ф1 (8) подается во второй реакционный контур, в который подается исходный пропен (1) в жидком виде и в котором циркулирует образовавшаяся жидкая двухфазная смесь, перекачиваемая по нему циркуляционным насосом через дополнительный реактор (30). Из этого реакционного контура отбирается часть двухфазной смеси, соответствующая подаваемому количеству пропена (1) и водной фазы Ф1 (8) и разделяемая в фазоразделительной емкости (31) на водную фазу Ф3 (32) и органическую фазу Ф4 (33). Органическая фаза Ф4 (33) возвращается в реакционный контур, в котором осуществляется реакция на стадии а). Из водной фазы Ф3 (32) аналогично тому, как это описано выше для водной фазы Ф1 в показанном на фиг. 1 варианте, путем нанофильтрации (10), каталитического гидрирования (14), первой дистилляции (16) и второй дистилляции (19) выделяется 1,2-пропандиол (20). Ретентат (11) возвращается в первый реакционный контур.

Перечень ссылочных обозначений на чертежах

	1	пропен
	2	пероксид водорода
20	3	смесь катализаторов
	4	циркуляционный насос
	5	охлаждаемый кожухотрубный реактор
	6	двухфазная смесь
	7	фазоразделительная емкость
25	8	водная фаза Ф1
	9	органическая фаза Ф2
	10	нанофильтрация водной фазы
	11	ретентат, полученный при нанофильтрации 10
	12	пермеат, полученный при нанофильтрации 10
30	13	водород
	14	каталитическое гидрирование
	15	гидрированный пермеат 12
	16	первая дистилляция
	17	вода

- 18 кубовый продукт, образовавшийся при первой дистилляции
19 вторая дистилляция
20 1,2-пропандиол
21 высококипящие соединения
5 22 инертный газ
23 кислородсодержащий газовый поток
24 нанофльтрация органической фазы
25 ретентат, полученный при нанофльтрации 24
26 пермеат, полученный при нанофльтрации 24
10 27 третья дистилляция
28 поток, содержащий пропен и пропенноксид
29 кубовый продукт, образовавшийся при третьей дистилляции
30 дополнительный реактор
31 фазоразделительная емкость
15 32 водная фаза Ф3
33 органическая фаза Ф4

Примеры

Пример 1: Получение эпоксицированного метилового эфира жирной кислоты соевого масла

- 20 В аппарат с мешалкой объемом 2,5 л помещают 750 г метилового эфира жирной кислоты соевого масла, 115 г обессоленной воды, 13,8 г продукта REWOQUAT[®] 3099 [*бис*-(2-гидроксипропил)диметиламмонийметилсульфат-(диэфир жирной кислоты растительного масла)], 3,6 г дигидрата вольфрамата натрия и 1,2 г фосфорной кислоты. Затем при 70°C и при перемешивании в
25 течение 1 ч дозируют 540 г 28%-ного по массе водного раствора пероксида водорода. После этого смесь перемешивают в течение последующих 1,5 ч при 70°C, охлаждают до 20°C и путем разделения фаз в качестве легкой фазы выделяют эпоксицированный метиловый эфир жирной кислоты соевого масла.

- Пример 2: Получение 1,2-пропандиола из пропена и пероксида водорода с
30 использованием эпоксицированного метилового эфира жирной кислоты соевого масла в качестве растворителя

Реакцию пропена с пероксидом водорода проводят при температуре 78°C и при давлении 4,2 МПа в реакторе с циркуляцией и с объемом 0,45 л,

работающем при скорости циркуляции через него материала 90 кг/ч. В этот реактор дозируют пропен с расходом 140 г/ч, 20,0%-ный по массе водный раствор пероксида водорода с расходом 140 г/ч, содержащий 10,0 мас.% дигидрата вольфрамата натрия и 24,0 мас.% фосфорной кислоты водный раствор с расходом 120 г/ч, а также смесь из 8,3 мас.% продукта REWOQUAT[®] 3099 и 91,7 мас.% эпоксирированного метилового эфира жирной кислоты соевого масла из примера 1 с расходом 240 г/ч. Из реактора отбирают двухфазную реакционную смесь в количестве, соответствующем дозируемому в него количеству материалов, сбрасывают давление смеси до окружающего давления, при этом в виде газа выделяется растворенный пропен, и затем разделяют фазы. По истечении 5 часов работы затем в течение 30 мин отбирают 301 г реакционной смеси и после разделения фаз получают 138 г водной фазы и 163 г органической фазы. Далее путем ¹H-ЯМР определяют содержание 1,2-пропандиола в органической фазе. Водную фазу анализируют на содержание в ней пероксида водорода путем цериметрического титрования. В пробе водной фазы путем добавления сульфита натрия восстанавливают пероксид водорода и затем путем ¹H-ЯМР и ¹³C-ЯМР определяют содержание 1,2-пропандиола, гидроксиацетона, аддукта гидроксиацетона с бисульфитом, аддукта ацетальдегида с бисульфитом, муравьиной кислоты и уксусной кислоты, используя малеиновую кислоту в качестве внешнего стандарта.

Водная фаза содержит пероксид водорода в количестве 60 ммоль/ч, откуда следует, что степень превращения пероксида водорода составляет 93%. С органической фазой получают 1,2-пропандиол в количестве 26 ммоль/ч (3%), а с водной фазой получают 1,2-пропандиол в количестве 377 ммоль/ч (46%), гидроксиацетон в количестве 5 ммоль/ч (0,6%), ацетальдегид в количестве 5 ммоль/ч, уксусную кислоту в количестве 2 ммоль/ч и муравьиную кислоту в количестве 4 ммоль/ч (данные в скобках представляют собой значения выхода соответствующего соединения в пересчете на исходный пероксид водорода).

Пример 3: Получение 1,2-пропандиола из пропена и пероксида водорода с использованием эпоксирированного метилового эфира жирной кислоты соевого масла в качестве растворителя

В данном примере работают аналогично примеру 2, при этом в реактор с циркуляцией дозируют пропен с расходом 60 г/ч, 25,2%-ный по массе водный

раствор пероксида водорода с расходом 140 г/ч, содержащий 1,7 мас.% дигидрата вольфрамата натрия и 4,0 мас.% фосфорной кислоты водный раствор с расходом 220 г/ч, а также смесь из 12,3 мас.% продукта REWOQUAT[®] 3099 и 87,7 мас.% эпоксицированного метилового эфира жирной кислоты соевого масла с расходом 160 г/ч. По истечении 5 часов работы затем в течение 30 мин отбирают 292 г реакционной смеси и после разделения фаз получают 204 г водной фазы и 88 г органической фазы.

Водная фаза содержит пероксид водорода в количестве 534 ммоль/ч, откуда следует, что степень превращения пероксида водорода составляет 49%. С органической фазой получают 1,2-пропандиол в количестве 14 ммоль/ч (1%), а с водной фазой получают 1,2-пропандиол в количестве 263 ммоль/ч (25%), гидроксиацетон в количестве 5 ммоль/ч (0,4%), ацетальдегид в количестве 5 ммоль/ч, уксусную кислоту в количестве 2 ммоль/ч и муравьиную кислоту в количестве 4 ммоль/ч.

Пример 4: Получение 1,2-пропандиола из пропена и пероксида водорода с использованием эпоксицированного метилового эфира жирной кислоты соевого масла в качестве растворителя

В данном примере работают аналогично примеру 2, при этом в реактор с циркуляцией дозируют пропен с расходом 120 г/ч, 25,1%-ный по массе водный раствор пероксида водорода с расходом 140 г/ч, содержащий 10,1 мас.% дигидрата вольфрамата натрия и 24,0 мас.% фосфорной кислоты водный раствор с расходом 120 г/ч, а также смесь из 8,3 мас.% продукта REWOQUAT[®] 3099 и 91,7 мас.% эпоксицированного метилового эфира жирной кислоты соевого масла с расходом 160 г/ч. По истечении 5 часов работы затем в течение 30 мин отбирают 305 г реакционной смеси и после разделения фаз получают 134 г водной фазы и 172 г органической фазы.

Водная фаза содержит пероксид водорода в количестве 74 ммоль/ч, откуда следует, что степень превращения пероксида водорода составляет 93%. С органической фазой получают 1,2-пропандиол в количестве 27 ммоль/ч (3%), а с водной фазой получают 1,2-пропандиол в количестве 457 ммоль/ч (44%), гидроксиацетон в количестве 8 ммоль/ч (0,8%), ацетальдегид в количестве 8 ммоль/ч, уксусную кислоту в количестве 2 ммоль/ч и муравьиную кислоту в количестве 5 ммоль/ч.

Пример 5: Получение 1,2-пропандиола из пропена и пероксида водорода с рециркуляцией органической фазы

В данном примере работают аналогично примеру 2, но вместо эпоксицированного метилового эфира жирной кислоты соевого масла
5 используют часть объединенных органических фаз из примеров 2-4, при этом дозируют пропен с расходом 30 г/ч, 29,9%-ный по массе водный раствор пероксида водорода с расходом 93 г/ч, содержащий 3,4 мас.% дигидрата вольфрамата натрия и 6,9 мас.% фосфорной кислоты водный раствор с расходом 40 г/ч, а также смесь из 1,5 мас.% продукта REWOQUAT[®] 3099 и 98,5 мас.%
10 объединенных органических фаз из примеров 2-4 с расходом 160 г/ч. По истечении 5 часов работы затем в течение 180 мин отбирают 919 г реакционной смеси и после разделения фаз получают 421 г водной фазы и 498 г органической фазы.

Водная фаза содержит пероксид водорода в количестве 59 ммоль/ч, откуда
15 следует, что степень превращения пероксида водорода составляет 93%. С органической фазой получают 1,2-пропандиол в количестве 13 ммоль/ч (2%), а с водной фазой получают 1,2-пропандиол в количестве 290 ммоль/ч (35%), гидроксиацетон в количестве 16 ммоль/ч (2%), ацетальдегид в количестве 7 ммоль/ч, уксусную кислоту в количестве 6 ммоль/ч и муравьиную кислоту в
20 количестве 9 ммоль/ч.

Пример 6: Получение 1,2-пропандиола из пропена и пероксида водорода с рециркуляцией органической фазы

В данном примере работают аналогично примеру 5, при этом используют 30,4%-ный по массе водный раствор пероксида водорода. По истечении 5 часов
25 работы затем в течение 210 мин отбирают 1095 г реакционной смеси и после разделения фаз получают 488 г водной фазы и 607 г органической фазы.

Водная фаза содержит пероксид водорода в количестве 62 ммоль/ч, откуда
следует, что степень превращения пероксида водорода составляет 93%. С органической фазой получают 1,2-пропандиол в количестве 14 ммоль/ч (2%), а
30 с водной фазой получают 1,2-пропандиол в количестве 288 ммоль/ч (35%), гидроксиацетон в количестве 17 ммоль/ч (2%), ацетальдегид в количестве 8 ммоль/ч, уксусную кислоту в количестве 6 ммоль/ч и муравьиную кислоту в количестве 9 ммоль/ч.

Пример 7: Выделение вольфрамата из водной и органической фаз реакционной смеси из процесса эпоксицирования

В данном примере исследуют выделение вольфрамата путем нанофильтрации, во-первых, из объединенных водных фаз из примеров 5 и 6 и, во-вторых, из объединенных органических фаз из примеров 5 и 6.

Нанофильтрацию проводят по принципу тупиковой фильтрации в фильтровальной ячейке с мешалкой (METcell) фирмы Evonik MET. Для выделения вольфрамата из водной фазы используют мембрану GE DK фирмы GE Water & Process Technologies или мембрану NanoPro™ В-4022 фирмы AMS Technologies. Для выделения вольфрамата из органической фазы используют мембрану PuraMem® S 600 фирмы Evonik MET или мембрану ONF-2 фирмы GMT Membrantechnik. Перед определением задерживающей способности и проницаемости сначала мембраны для фильтрации водной фазы кондиционируют водой и водной фазой, а мембраны для фильтрации органической фазы кондиционируют органической фазой при частоте вращения мешалки 500 об/мин и при указанных ниже в таблице 1 условиях.

Таблица 1

Мембрана	Фильтруемая среда	Давление в МПа	Температура в °С	Длительность фильтрации в мин
GE DK	вода	2,0	20	23
	водная фаза	3,0	20	137
NanoPro™ В-4022	вода	2,0	20	40
	водная фаза	3,0	20	160
PuraMem® S 600	органическая фаза	2,0	20	29
		3,0	20	114
ONF-2	органическая фаза	3,9	83	315

Условия фильтрации для определения задерживающей способности и проницаемости указаны ниже в таблицах 2-5, при этом эксперименты с фильтрацией проводят при частоте вращения мешалки 500 об/мин. Концентрации вольфрама и азота в применяемой фазе (фильтруемый материал), в ретентате и в пермеате и рассчитанную на основании этого задерживающую способность в отношении вольфрамата и межфазного катализатора (МК) указаны ниже в таблицах 6 и 7. Задерживающую способность рассчитывают как

1 - (концентрация пермеата)/(концентрация ретентата) в конкретно указанный момент времени.

Таблица 2: Фильтрация 182 г водной фазы через мембрану GE DK

Длительность фильтрации в мин	Давление в МПа	Температура в °С	Суммарная масса пермеата в г	Проницаемость в $\text{кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{бар}^{-1}$
0	3,0	20	0	
63	3,0	20	18,0	0,11
129	3,0	20	36,1	0,11
205	3,0	20	54,4	0,10
285	3,0	20	72,5	0,10
372	3,0	20	89,3	0,09

5 Таблица 3: Фильтрация 180 г водной фазы через мембрану

NanoProTM В-4022

Длительность фильтрации в мин	Давление в МПа	Температура в °С	Суммарная масса пермеата в г	Проницаемость в $\text{кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{бар}^{-1}$
0	4,5	20	0	
73	4,5	20	15,9	0,06
169	4,5	20	29,7	0,047
298	4,5	20	45,6	0,040
410	4,5	20	57,7	0,037

Таблица 4: Фильтрация 197 г органической фазы через мембрану

PuraMem[®] S 600

Длительность фильтрации в мин	Давление в МПа	Температура в °С	Суммарная масса пермеата в г	Проницаемость в $\text{кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{бар}^{-1}$
0	4,0	21	0	
385	4,0	81	22,1	0,017
745	4,0	81	40,4	0,016
1350	4,0	82	60,0	0,013
1985	3,9	80	75,9	0,011
2780	3,9	81	88,6	0,009

Таблица 5: Фильтрация 209 г органической фазы через мембрану ONF-2

Длительность фильтрации в мин	Давление в МПа	Температура в °С	Суммарная масса пермеата в г	Проницаемость в $\text{кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{бар}^{-1}$
0	4,0	21	0	
930	4,0	82	22,8	0,007
1875	4,0	83	40,0	0,006
2940	3,9	82	57,5	0,005

Таблица 6: Нанофильтрация водной фазы

Мембрана	Анализируемая проба	Концентрация вольфрама в част./млн	Концентрация азота в част./млн	Задерживание вольфрамата в %	Задерживание МК в %
GE DK	фильтруемый материал	66	84		
	ретентат через 372 мин	100	155		
	пермеат через 372 мин	н.о.	18		
NanoPro TM B-4022	фильтруемый материал	66	84		
	ретентат через 410 мин	70	100		
	пермеат через 410 мин	22	25		

5 Примечание: сокращение "н.о." означает "не определяли".

Таблица 7: Нанофильтрация органической фазы

Мембрана	Анализируемая проба	Концентрация вольфрама в мас. %	Концентрация азота в част./млн	Задерживание вольфрамата в %	Задерживание МК в %
PuraMem [®] S 600	фильтруемый материал	2,1	1800		
	ретентат через 46 мин	3,8	2950		
	пермеат через 46 мин	0,4	450		
ONF-2	фильтруемый материал	2,1	1800		
	ретентат через 49 мин	2,7	1850		
	пермеат через 49 мин	0,5	18		

Пример 8: Получение 1,2-пропандиола из пропена и пероксида водорода с использованием смеси ароматических углеводородов C₁₀ в качестве растворителя

5 Реакцию пропена с пероксидом водорода проводят при температуре 78°C и при давлении 4,2 МПа в реакторе с циркуляцией и с объемом 0,5 л, работающем при скорости циркуляции через него материала 90 кг/ч. В этот реактор дозируют пропен с расходом 90 г/ч, 20,1%-ный по массе водный раствор пероксида
10 водорода с расходом 140 г/ч, содержащий 10,1 мас.% дигидрата вольфрамата натрия, 24,0 мас.% фосфорной кислоты и 1,5 мас.% пероксида водорода водный раствор, значение рН которого с помощью твердого гидроксида натрия установлено на 1,5, с расходом 120 г/ч, а также смесь из 5,7 мас.% триоктиламина и 94,3 мас.% продукта Hydrosol A 200 ND (смесь ароматических углеводородов C₁₀ с низким содержанием нафталина, фирма DHC Solvent
15 Chemie) с расходом 240 г/ч. Из реактора отбирают двухфазную реакционную смесь в количестве, соответствующем дозируемому в него количеству материалов, в первой фазоразделительной емкости при давлении 1,6 МПа от органической фазы и газовой фазы отделяют водную фазу в количестве 262 г/ч, а во второй фазоразделительной емкости при том же давлении от газовой фазы отделяют органическую фазу в количестве 301 г/ч. Во вторую
20 фазоразделительную емкость дозируют азот с расходом 50 л/ч при нормальных условиях, через клапан для поддержания постоянного давления отбирают газовую фазу и определяют содержание в ней кислорода парамагнитным датчиком кислорода. Органическую фазу без уменьшения давления анализируют на содержание в ней пропеноксида путем ГХ-МС. Водную фазу анализируют на ее значение рН и на содержание в ней пероксида водорода путем
25 цериметрического титрования. В пробе водной фазы путем добавления сульфита натрия восстанавливают пероксид водорода и затем путем ¹H-ЯМР и ¹³C-ЯМР определяют содержание 1,2-пропандиола, дипропиленгликоля, гидроксиацетона, аддукта гидроксиацетона с бисульфитом, аддукта ацетальдегида с бисульфитом,
30 муравьиной кислоты и уксусной кислоты, используя малеиновую кислоту в качестве внешнего стандарта.

С газовой фазой получают кислород в количестве 1 ммоль/ч. Водная фаза имеет значение рН, равное 2,0, и содержит пероксид водорода в количестве 223

ммоль/ч, откуда следует, что степень превращения пероксида водорода составляет 75%. С органической фазой получают пропенксид в количестве 27 ммоль/ч (3%), а с водной фазой получают 1,2-пропандиол в количестве 310 ммоль/ч (35%), дипропиленгликоль в количестве 16 ммоль/ч (2%),
5 гидроксyaceton в количестве 13 ммоль/ч (1,5%), ацетальдегид в количестве 11 ммоль/ч, уксусную кислоту в количестве 9 ммоль/ч и муравьиную кислоту в количестве 6 ммоль/ч (данные в скобках представляют собой значения выхода соответствующего соединения в пересчете на исходный пероксид водорода).

Пример 9: Получение 1,2-пропандиола из пропена и пероксида водорода с рециркуляцией органической фазы
10

В данном примере работают аналогично примеру 8, при этом в реактор с циркуляцией дозируют пропен с расходом 90 г/ч, 20,3%-ный по массе водный раствор пероксида водорода с расходом 140 г/ч, содержащий 1,5 мас.% дигидрата вольфрамата натрия, 3,5 мас.% фосфорной кислоты и 0,1 мас.%
15 пероксида водорода водный раствор, значение pH которого с помощью твердого гидроксида натрия установлено на 1,5, с расходом 120 г/ч, а также смесь из 0,6 мас.% триоктиламина и 99,4 мас.% органической фазы из примера 8, давление которой сброшено до окружающего давления, с расходом 240 г/ч.

С газовой фазой получают кислород в количестве 8 ммоль/ч. Водная фаза
20 имеет значение pH, равное 1,7, и содержит пероксид водорода в количестве 124 ммоль/ч, откуда следует, что степень превращения пероксида водорода составляет 85%. С органической фазой получают пропенксид в количестве 25 ммоль/ч (3%), а с водной фазой получают 1,2-пропандиол в количестве 438 ммоль/ч (52%), дипропиленгликоль в количестве 21 ммоль/ч (2,5%),
25 гидроксyaceton в количестве 24 ммоль/ч (3%), ацетальдегид в количестве 11 ммоль/ч, уксусную кислоту в количестве 9 ммоль/ч и муравьиную кислоту в количестве 12 ммоль/ч.

Пример 10: Получение 1,2-пропандиола из пропена и пероксида водорода с рециркуляцией органической фазы
30

В данном примере работают аналогично примеру 9, при этом используют 20,0%-ный по массе водный раствор пероксида водорода и органическую фазу из примера 9, давление которой сброшено до окружающего давления.

С газовой фазой получают кислород в количестве 24 ммоль/ч. Водная фаза имеет значение pH, равное 1,8, и содержит пероксид водорода в количестве 143

ммоль/ч, откуда следует, что степень превращения пероксида водорода составляет 83%. С органической фазой получают пропенксид в количестве 26 ммоль/ч (3%), а с водной фазой получают 1,2-пропандиол в количестве 394 ммоль/ч (48%), дипропиленгликоль в количестве 19 ммоль/ч (2,3%),
5 гидроксyacетон в количестве 21 ммоль/ч (2,5%), ацетальдегид в количестве 12 ммоль/ч, уксусную кислоту в количестве 10 ммоль/ч и муравьиную кислоту в количестве 6 ммоль/ч.

Пример 11: Получение 1,2-пропандиола из пропена и пероксида водорода с использованием смеси ароматических углеводородов C₁₀ в качестве
10 растворителя и с выделением вольфрамата из водной и органической фаз

В данном примере работают аналогично примеру 10, при этом в реактор с циркуляцией дозируют пропен с расходом 120 г/ч, 20,4%-ный по массе водный раствор пероксида водорода с расходом 140 г/ч, содержащий 16,1 мас.% дигидрата вольфрамата натрия, 25,6 мас.% фосфорной кислоты и 1,5 мас.%
15 пероксида водорода водный раствор, значение pH которого с помощью твердого гидроксида натрия установлено на 1,5, с расходом 120 г/ч, а также смесь из 2,0 мас.% триоктиламина и 98,0 мас.% продукта Hydrosol A 200 ND (смесь ароматических углеводородов C₁₀ с низким содержанием нафталина, фирма DHC Solvent Chemie) с расходом 320 г/ч.

20 С газовой фазой получают кислород в количестве 0,1 ммоль/ч. Водная фаза имеет значение pH, равное 2,0 и содержит пероксид водорода в количестве 58 ммоль/ч, откуда следует, что степень превращения пероксида водорода составляет 94%. С органической фазой получают пропенксид в количестве 17 ммоль/ч (2%), а с водной фазой получают 1,2-пропандиол в количестве 420
25 ммоль/ч (50%), дипропиленгликоль в количестве 20 ммоль/ч (2,4%), гидроксyacетон в количестве 12 ммоль/ч (1%), ацетальдегид в количестве 10 ммоль/ч, уксусную кислоту в количестве 6 ммоль/ч и муравьиную кислоту в количестве 4 ммоль/ч.

После сброса давления реакционной смеси и разделения фаз исследуют
30 выделение вольфрамата путем нанофльтрации отдельно из полученной водной фазы и отдельно из полученной органической фазы. Нанофльтрацию проводят по принципу тупиковой фильтрации в фильтровальной ячейке с мешалкой (METcell) фирмы Evonik MET. Для выделения вольфрамата из водной фазы используют мембрану GE DK фирмы GE Water & Process Technologies. Для

выделения вольфрамата из органической фазы используют мембрану ONF-2 фирмы GMT MembrantechNIK. Перед определением задерживающей способности и проницаемости сначала мембраны для фильтрации водной фазы кондиционируют водой и водной фазой, а мембраны для фильтрации органической фазы кондиционируют органической фазой при частоте вращения мешалки 500 об/мин и при указанных ниже в таблице 8 условиях.

Таблица 8

Мембрана	Фильтруемая среда	Давление в МПа	Температура в °С	Длительность фильтрации в мин
GE DK	вода	3,0	20	17
	водная фаза	3,0	20	438
ONF-2	органическая фаза	3,0	20	34

Условия фильтрации для определения задерживающей способности и проницаемости указаны ниже в таблицах 9 и 10, при этом эксперименты с фильтрацией проводят при частоте вращения мешалки 500 об/мин. Концентрации вольфрама и азота в применяемой фазе (фильтруемый материал), в ретентате и в пермеате и рассчитанную на основании этого задерживающую способность в отношении вольфрамата и межфазного катализатора (МК) указаны ниже в таблицах 11 и 12. Задерживающую способность рассчитывают как $1 - (\text{концентрация пермеата})/(\text{концентрация ретентата})$ в конкретно указанный момент времени.

Таблица 9: Фильтрация 183 г водной фазы через мембрану GE DK

Длительность фильтрации в мин	Давление в МПа	Температура в °С	Суммарная масса пермеата в г	Проницаемость в $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$
0	3,0	24	0	
98	3,0	24	18,0	0,071
198	3,0	24	36,2	0,071
314	3,0	24	54,4	0,067
470	3,0	24	72,8	0,062
560	3,0	24	90,0	0,062

Таблица 10: Фильтрация 200 г органической фазы через мембрану ONF-2

Длительность фильтрации в мин	Давление в МПа	Температура в °С	Суммарная масса пермеата в г	Проницаемость в $\text{кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{бар}^{-1}$
0	3,0	25	0	
10	3,0	25	20,2	0,772
21	3,0	25	40,0	0,735
32	3,0	25	59,8	0,710
46	3,0	25	79,5	0,667
62	3,0	25	100,3	0,625

Таблица 11: Наночелтация водной фазы

Мембрана	Анализируемая проба	Концентрация вольфрама в част./млн	Концентрация азота в част./млн	Задержание вольфрамата в %	Задержание МК в %
GE DK	филтруемый материал	21000	51		
	ретентат через 560 мин	40000	58		
	пермеат через 560 мин	2800	39	93	33

5

Таблица 12: Наночелтация органической фазы

Мембрана	Анализируемая проба	Концентрация вольфрама в част./млн	Концентрация азота в част./млн	Задержание вольфрамата в %	Задержание МК в %
ONF-2	филтруемый материал	15000	1650		
	ретентат через 62 мин	29000	3300		
	пермеат через 62 мин	7	210	99,998	94

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения 1,2-пропандиола из пропена и пероксида водорода, заключающийся в выполнении следующих стадий:

5 а) пропен (1) подвергают реакции с пероксидом водорода (2) в присутствии смеси катализаторов (3), содержащей межфазный катализатор и гетерополивольфрамат, при этом такую реакцию проводят в жидкой смеси (6) из водной фазы со значением рН максимум 6 и органической фазы,

10 б) двухфазную смесь (6) со стадии а) разделяют на водную фазу Ф1 (8) и содержащую пропен-оксид органическую фазу Ф2 (9),

в) пропен-оксид, содержащийся в отделенной органической фазе Ф2 (9), возвращают в реакцию на стадии а) и

г) из отделенной на стадии б) водной фазы Ф1 (8) выделяют 1,2-пропандиол (20).

15

2. Способ по п. 1, **отличающийся тем**, что на стадии в) гетерополивольфрамат, содержащийся в отделенной органической фазе Ф2 (9), возвращают в реакцию на стадии а).

20 3. Способ по п. 1 или 2, **отличающийся тем**, что на стадии а) значение рН водной фазы поддерживают в пределах от 1,0 до 3,5, преимущественно от 2,0 до 3,0.

25 4. Способ по одному из пп. 1-3, **отличающийся тем**, что на стадии г) водную фазу Ф1 (8) разделяют путем наночистотации (10) на обогащенный гетерополивольфраматом ретентат (11) и на обедненный гетерополивольфраматом пермеат (12) и ретентат (11) возвращают в реакцию на стадии а), а из пермеата (12) выделяют 1,2-пропандиол (20).

30 5. Способ по одному из пп. 1-4, **отличающийся тем**, что на стадии а) реакцию проводят в присутствии по меньшей мере одного растворителя, который имеет температуру кипения выше 100°C и водорастворимость при 20°C менее 250 мг/кг.

6. Способ по п. 5, **отличающийся тем**, что в качестве растворителя используют эпоксицированный метиловый эфир жирной кислоты.

5 7. Способ по п. 5, **отличающийся тем**, что в качестве растворителя используют алкилированный ароматический углеводород с 8-12 атомами углерода.

10 8. Способ по одному из пп. 1-7, **отличающийся тем**, что отделенную на стадии б) органическую фазу Ф2 (9) полностью или частично возвращают в реакцию на стадии а).

15 9. Способ по одному из пп. 1-8, **отличающийся тем**, что на стадии в) органическую фазу Ф2 (9) полностью или частично разделяют путем нанофильтрации (24) на обогащенный гетерополивольфрамом ретентат (25) и на обедненный гетерополивольфрамом пермеат (26) и ретентат (25) возвращают в реакцию на стадии а).

20 10. Способ по п. 9, **отличающийся тем**, что органическую фазу Ф2 (9) разделяют путем нанофильтрации (24) на обогащенный гетерополивольфрамом ретентат (25) и на обедненный гетерополивольфрамом пермеат (26), от пермеата (26) отделяют путем дистилляции (27) поток П1 (28), содержащий непрореагировавший пропен и образовавшийся в виде промежуточного продукта пропенксид, и этот поток П1 (28) возвращают в реакцию на стадии а).

25 11. Способ по п. 9, **отличающийся тем**, что органическую фазу Ф2 (9) разделяют путем дистилляции (27) на поток П1 (28), содержащий непрореагировавший пропен и образовавшийся в виде промежуточного продукта пропенксид, а также на обедненный пропен и пропенксидом поток П2 (29),
30 поток П2 (29) разделяют путем нанофильтрации (24) на обогащенный гетерополивольфрамом ретентат (25) и на обедненный гетерополивольфрамом пермеат (26), а поток П1 (28) возвращают в реакцию на стадии а).

12. Способ по одному из пп. 1-11, **отличающийся тем**, что на стадии г) перед выделением 1,2-пропандиола удаляют пероксиды путем каталитического гидрирования (14).

5 13. Способ по одному из пп. 1-12, **отличающийся тем**, что на стадии г) отделенную на стадии б) водную фазу Ф1 (8) вводят в контакт с жидким пропенем (1) с получением водной фазы Ф3 (32) и органической фазы Ф4 (33) и органическую фазу Ф4 (33) возвращают в реакцию на стадии а), а из водной фазы Ф3 (34) выделяют 1,2-пропандиол.

10 14. Способ по п. 13, **отличающийся тем**, что пропен (1) подают в процесс лишь на стадии г).

15 15. Способ по одному из пп. 1-14, **отличающийся тем**, что пропен используют в смеси с пропаном.

20 16. Способ по одному из пп. 1-15, **отличающийся тем**, что стадию а) проводят в непрерывном режиме, при этом концентрация пероксида водорода в водной фазе составляет от 0,1 до 5 мас. %.

25 17. Способ по одному из пп. 1-16, **отличающийся тем**, что стадию а) проводят в непрерывном режиме в реакторе с циркуляцией, снабженном неподвижными встроенными элементами или насадками, и жидкую смесь (6) пропускают через этот реактор с циркуляцией с такой скоростью ее потока, при которой на встроенных элементах или насадках создается турбулентное течение.

18. Способ по одному из пп. 1-17, **отличающийся тем**, что гетерополивольфрамат представляет собой поливольфраматофосфат.

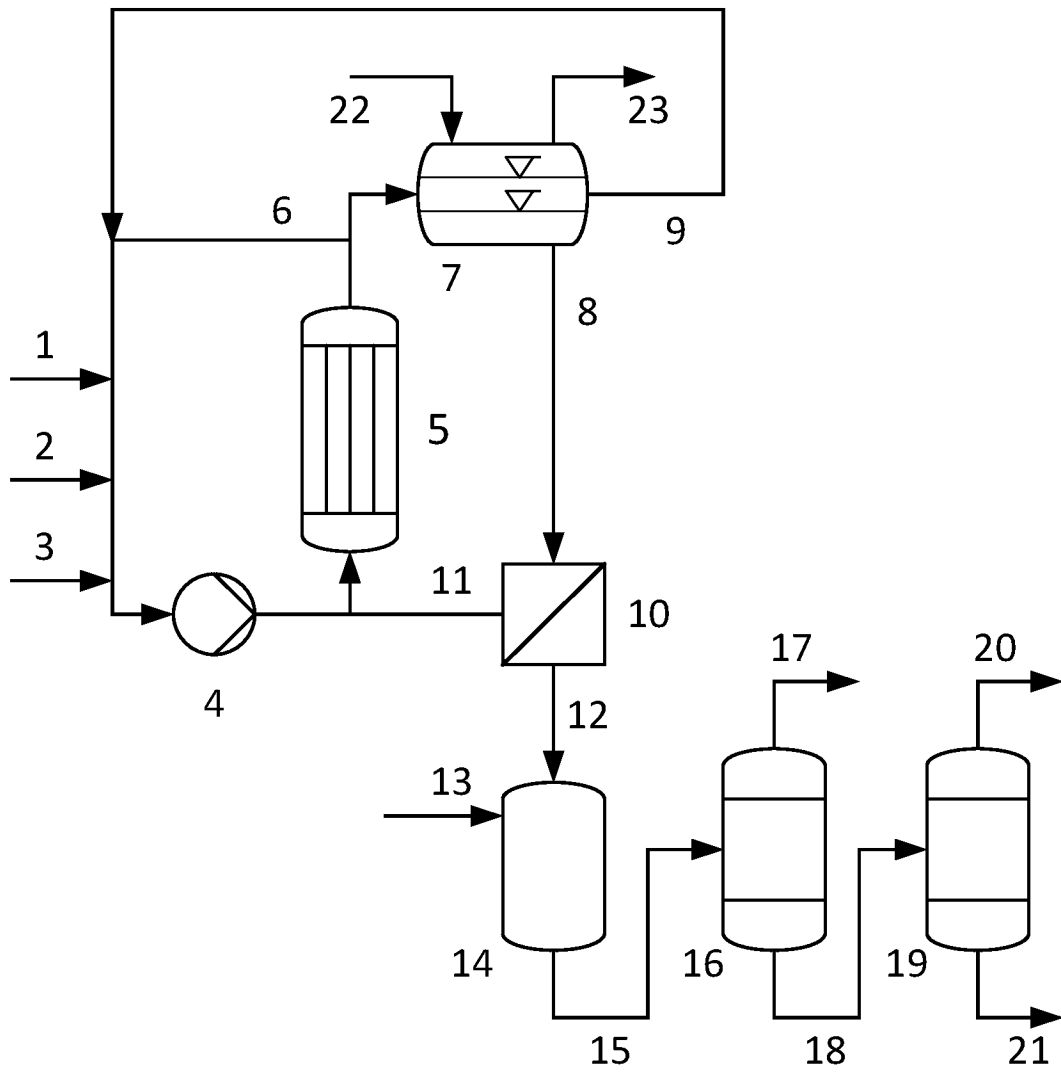
30 19. Способ по п. 18, **отличающийся тем**, что поливольфраматофосфат образуется *in situ* на стадии а) из фосфорной кислоты и вольфрамата натрия.

20. Способ по п. 19, **отличающийся тем**, что фосфорную кислоту и вольфрамат натрия используют в молярном соотношении между ними от 1:2 до 10:1.

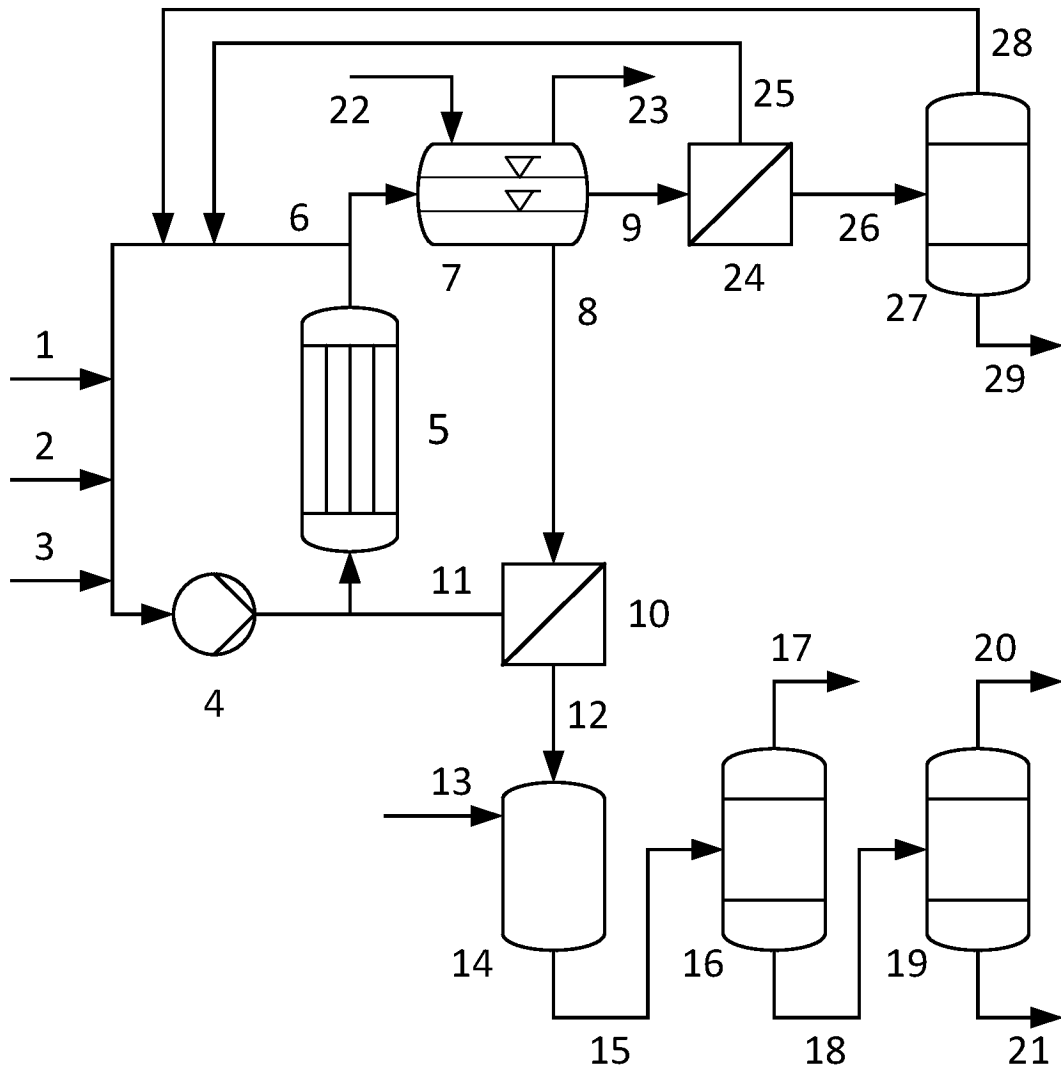
5 21. Способ по одному из пп. 1-20, **отличающийся тем**, что межфазный катализатор содержит по меньшей мере одну соль с третичным или четвертичным аммоний-ионом структуры $R^1R^2R^3R^4N^+$, где R^1 представляет собой остаток $Y-O(C=O)R^5$, в котором Y обозначает один из таких остатков, как CH_2CH_2 , $CH(CH_3)CH_2$ и $CH_2CH(CH_3)$, а R^5 обозначает алкильный остаток или алкенильный остаток с 11-21 атомом углерода, R^2 представляет собой водород или алкильный остаток с 1-4 атомами углерода и R^3 и R^4 независимо друг от друга представляют собой остаток, указанный для R^1 , алкильный остаток с 1-4 атомами углерода или $Y-OH$.

15 22. Способ по одному из пп. 1-21, **отличающийся тем**, что стадию б) проводят в присутствии газовой фазы, содержание кислорода в которой поддерживают путем подвода инертного газа (22) и путем отбора газового потока (23) ниже 7 об.%.

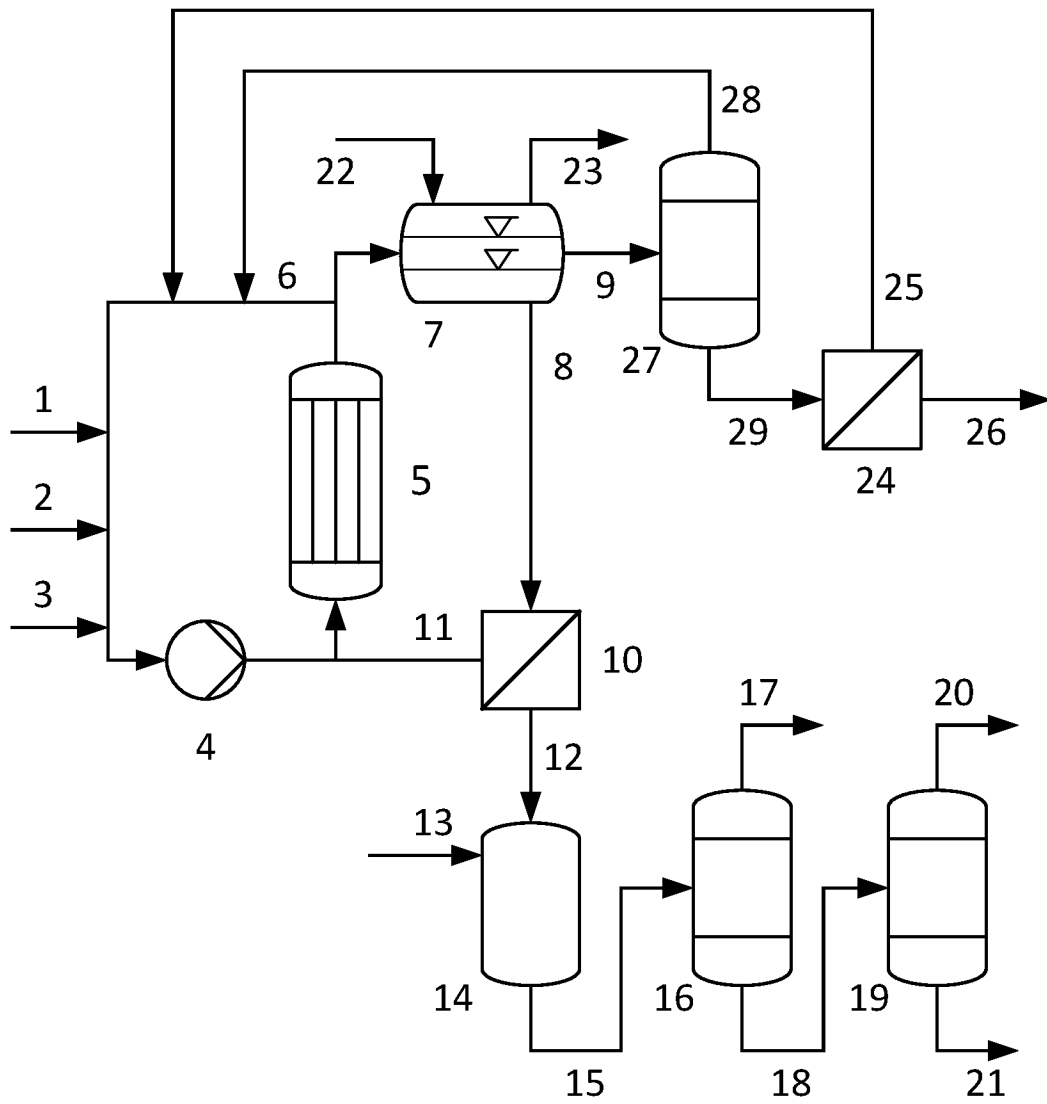
ФИГ. 1



ФИГ. 2



ФИГ. 3



ФИГ. 4

