

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **035146**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.05.06

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

(21) Номер заявки
201891220

(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

(43) 2018.12.28

(86) PCT/EP2016/076270

(87) WO 2017/089075 2017.06.01

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ЭВОНИК ОПЕРЕЙШНС 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)**

(56) US-A-4308409

C. VENTURELLO ET AL.: "A new, effective catalytic system for epoxidation of olefins by hydrogen peroxide under phase-transfer conditions", J. ORG. CHEM., vol. 48, 1983, pages 3831-3833, XP002756846, the whole document

LIAN LI ET AL.: "Influence of composition of heteropolyphosphatungstate catalyst on epoxidation of propylene", JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A: CHEMICAL, vol. 218, no. 2, 24 August 2004 (2004-08-24), pages 247-252, XP002756847, DOI: 10.1016/j.molcata.2004.04.024, the whole document

(57) В изобретении 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 pH максимум 6 и органической фазы, б) двухфазную смесь со стадии а) разделяют на водную фазу и содержащую пропенксид органическую фазу, в) пропенксид, содержащийся в отделенной органической фазе, возвращают в реакцию на стадии а), г) из отделенной на стадии б) водной фазы выделяют 1,2-пропандиол.

B1

035146

035146

B1

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 эпексидированием пропена (пропилена). При осуществлении хорошо зарекомендовавшего себя на практике способа пропенксид до его превращения в 1,2-пропандиол сначала выделяют из реакционной смеси из процесса эпексидирования и очищают.

При получении пропеноксида по НРРО-способу (где аббревиатура "НРРО" означает сокращение от англ. "Hydrogen Peroxide to Propylene Oxide, превращение пропилен 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 монометиловый эфир. В WO 04/009568 предлагается получать из реакционной смеси из НРРО-процесса путем дистилляции сырой пропенксид 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 пропенксид также выделяют и превращают в 1,2-пропандиол в отдельном реакторе.

У J. Guojie и др. в Chinese Journal of Catalysis, 26, 2005, с. 1005-1010, описано эпексидирование 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 пропенксиду 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. Kaur и др. в Catal. Commun., 5, 2004, с. 709-713, описано эпексидирование пропена пероксидом водорода в присутствии пероксополивольфрамата метилтриоктиламмония. Эпексидирование 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 повторного использования катализатора разделяют фазы, органическую фазу экстрагируют водой и удаляют пропенксид 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, с. 3061-3066 описано эпексидирование циклооктена пероксидом водорода в присутствии $[\text{CH}_3\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3]_{12}[\text{WZn}_3(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ 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 отделяли также $\text{Na}_{12}[\text{WZn}_3(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ от водного раствора.

У S.S. Luthra и др. в J. Membr. Sci., 201, 2002, с. 65-75 описано отделение межфазных катализаторов, тетра-н-бутиламмонийбромида и тетра-н-октиламмонийбромида, от толуола путем нанофильтрации (фильтрации через наномембрану).

При создании изобретения было установлено, что превращение пропена взаимодействием с пероксидом водорода в 1,2-пропандиол возможно с высокими выходами 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 pH водной фазы поддерживают ниже 6, пропенксид, 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 pH максимум 6 и органической фазы,

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

в) пропенксид, 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.%.
Пероксид водорода в предпочтительном варианте используют в виде водного раствора, предпочти-

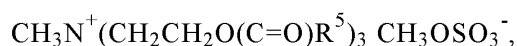
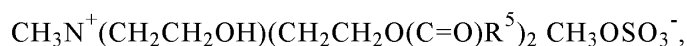
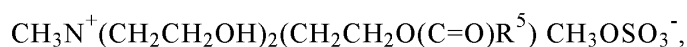
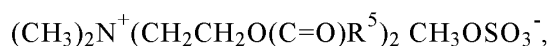
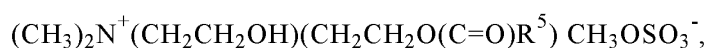
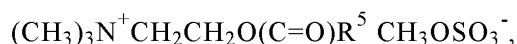
тельно с содержанием пероксида водорода от 10 до 80 мас.%, особенно предпочтительно от 30 до 70 мас.%. При осуществлении предлагаемого в изобретении способа пероксид водорода можно использовать в виде сырого продукта, получаемого антрахиноновым способом получения пероксида водорода на стадии экстракции.

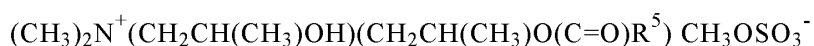
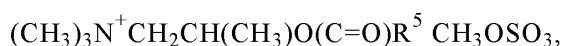
Водная фаза содержит воду, непрореагировавший пероксид водорода и образовавшийся 1,2-пропандиол. Органическая фаза содержит пропен и образовавшийся в качестве промежуточного продукта пропенксид и может, кроме того, содержать пропан, источником которого служит используемый пропен. Дополнительно органическая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

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. 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 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.

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 пероксовольфрамом или гетерополипероксовольфрамом растворимую в органической фазе соль. В 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, гексадецилтриметиламмониевые соли, октадецилтриметиламмониевые соли, метилтрибутиламмониевые соли и метилтриоктиламмониевые соли. Пригодны четвертичные аммониевые соли с одно- или двухвалентными анионами, 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 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 $\text{R}^1 \text{R}^2 \text{R}^3 \text{R}^4 \text{N}^+$, где R^1 представляет собой остаток $\text{Y-O}(\text{C}=\text{O})\text{R}^5$, в котором Y обозначает один из таких остатков, как CH_2CH_2 , $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ и $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$, 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. Предпочтительны четвертичные аммониевые соли с метилсульфатом в качестве аниона, в которых R^2 представляет собой металльный остаток, а R^5 представляет собой линейный алкильный остаток или алкенильный остаток. К особенно предпочтительным солям относятся





в каждой из которых R^5 представляет собой линейный алкильный остаток или алкенильный остаток с 11-21 атомами углерода. Наиболее предпочтительной солью является $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{R}^5)_2\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$, 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, диэтанолamina, диизопропаноламина, триэтанолamina 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 по меньшей мере с 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 pH водной фазы максимум 6. В предпочтительном варианте значение pH водной фазы поддерживают в пределах от 1,0 до 3,5, особенно предпочтительно от 2,0 до 3,0. Значение pH можно при этом поддерживать в указанном интервале путем добавления кислоты, преимущественно серной или фосфорной кислоты, или путем добавления основания, преимущественно натрового щелока. Термин "значение pH" относится при этом к кажущемуся значению pH, измеренному с использованием стеклянного электрода, который калибруют водными буферными растворами. Благодаря установке величины pH 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.

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.

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. %.

В одном из особенно предпочтительных вариантов растворителем служит эпоксицированный метиловый эфир жирной кислоты. Помимо этого, вместо эпоксицированного 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 эпоксицированный метиловый эфир жирной кислоты. Наиболее предпочтительны эпоксицированные метиловые эфиры жирных кислот, у каковых эфиров источником их жирнокислотных остатков служат растительные масла, прежде всего соевое масло. Преимущество эпоксицированных 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.

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 (о-ксилол), 1,3-диметилбензол (м-ксилол), 1,4-диметилбензол (п-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 углево-

дородов, 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 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.

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 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 эпоксициклическим метиловым эфиром жирной 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 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 Ф1 и органическую фазу Ф2. 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 Ф2 пропен 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 гетерополивольфрагат, 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 пропеном, подаваемой на стадию а). При проведении реакции на стадии а) в непрерывном режиме таким путем удается 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 наночистоты, т.е. фильтрования через наномембрану, на обогащенный гетерополивольфрагатом ретенат (концентрат) и на обедненный гетерополивольфрагатом пермеат (фильтрат), и ретенат 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 нанофильтрационные 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.

Нанофильтрация осуществляется преимущественно как фильтрация 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 наименьшего 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 нанофильтрации 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 накопления 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 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 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 пропенксид. 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 пропаном, подаваемой на стадию а). Для этого дистилляцию пермеата можно проводить в два этапа, отделяя при этом на первом этапе дистилляции состоящий в основном 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.

В еще одном предпочтительном варианте органическую фазу Ф2 разделяют путем дистилляции на поток П1, содержащий непрореагировавший пропен и образовавшийся в виде промежуточного продукта пропенксид, а также на обедненный пропаном и пропенксидом поток П2, поток П2 разделяют путем нанофильтрации на обогащенный гетерополивольфрамом ретентат и на 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, пре-

имущественно 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 Ф1 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 Ф1 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 FILMTEC™ 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 NanoPro™ A, NanoPro™ S и NanoPro™ 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 пропеном 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 по меньшей мере на 50%, предпочтительно по меньшей мере на 80%. Указанное введение в контакт в таком дополнительном реакторе осуществляет преимущественно при температуре в пределах от 60 до 100°C и при давлении, которое выше давления насыщенного пара пропена при выбранной температуре. В предпочтительном варианте введение водной фазы Ф1 в контакт с пропеном 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 нанофильтрацией 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 pH 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 воспламеняться газовой фазы в указанном газовом пространстве.

На фиг. 2 проиллюстрирован вариант осуществления предлагаемого в изобретении способа, дополнительно предусматривающий нанофильтрацию органической фазы с последующей дистилляцией на стадии в). Органическая фаза Ф2 (9) разделяется путем нанофильтрации (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) нанофильтрация 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 нанофильтрации (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 ре-

акторе 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;
- 3 - смесь катализаторов;
- 4 - циркуляционный насос;
- 5 - охлаждаемый кожухотрубный реактор;
- 6 - двухфазная смесь;
- 7 - фазоразделительная емкость;
- 8 - водная фаза Ф1;
- 9 - органическая фаза Ф2;
- 10 - нанофильтрация водной фазы;
- 11 - ретентат, полученный при нанофильтрации 10;
- 12 - пермеат, полученный при нанофильтрации 10;
- 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;
- 22 - инертный газ;
- 23 - кислородсодержащий газовый поток;
- 24 - нанофильтрация органической фазы;
- 25 - ретентат, полученный при нанофильтрации 24;
- 26 - пермеат, полученный при нанофильтрации 24;
- 27 - третья дистилляция;
- 28 - поток, содержащий пропен и пропенксид;
- 29 - кубовый продукт, образовавшийся при третьей дистилляции;
- 30 - дополнительный реактор;
- 31 - фазоразделительная емкость;
- 32 - водная фаза Ф3;
- 33 - органическая фаза Ф4.

Примеры

Пример 1. Получение эпоксицированного метилового эфира жирной кислоты соевого масла.

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 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 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 REWO-

QUAT® 3099 и 91,7 мас.% эпоксицированного 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 ч 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 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 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 ч 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 ч 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 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.% объединенных органических фаз из примеров 2-4 с расходом 160 г/ч. По истечении 5 ч 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 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 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 ч 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 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™ B-4022 фирмы AMS Technologies. Для выделения вольфрамата из органической фазы используют мембрану PuraMem® S 600 фирмы Evonik MET или мембрану ONF-2 фирмы GMT Membrantech. 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 табл. 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™ B-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 табл. 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 табл. 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

Таблица 3. Фильтрация 180 г водной фазы через мембрану NanoPro™ 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	н.о.	84
NanoPro™ В-4022	фильтруемый материал	66	84		
	ретентат через 410 мин	70	100		
	пермеат через 410 мин	22	25	69	75

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

Таблица 7. Наночелчтрация органической фазы

Мембрана	Анализируемая проба	Концентрация вольфрама в мас. %	Концентрация азота в част./млн	Задерживание вольфрамата в %	Задерживание МК в %
PuraMem® S 600	филтруемый материал	2,1	1800		
	ретентат через 46 мин	3,8	2950		
	пермеат через 46 мин	0,4	450	89	85
ONF-2	филтруемый материал	2,1	1800		
	ретентат через 49 мин	2,7	1850		
	пермеат через 49 мин	0,5	18	81	99

Пример 8. Получение 1,2-пропандиола из пропена и пероксида водорода с использованием смеси ароматических углеводородов C10 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 0,5 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 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 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 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 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, 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 пропеноксид 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%), гидроксиацетон 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.

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.% 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 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 имеет значение рН, 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 пропеноксид 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%), гидроксиацетон 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.

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%), гидроксиацетон 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 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.% 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.

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 ммоль/ч (50%), дипропиленгликоль в количестве 20 ммоль/ч (2,4%), гидроксиацетон 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 выделение вольфрамата путем нанофильтрации отдельно из полученной водной фазы и отдельно из полученной органической фазы. 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. Для выделения вольфрамата из органической фазы используют мембрану ONF-2 фирмы GMT Membrantech. 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 табл. 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 табл. 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 табл. 11 и 12. Задерживающую способность рассчитывают как:

1 - (концентрация пермеата)/(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: Наночистка водной фазы

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

Таблица 12. Наночистка органической фазы

Мембрана	Анализируемая проба	Концентрация вольфрама в част./млн	Концентрация азота в част./млн	Задержание вольфрамата в %	Задержание МК в %
ONF-2	фильтруемый 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:

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 из водной фазы со значением pH максимум 6 и органической фазы;

б) двухфазную смесь (6) со стадии а) разделяют на водную фазу Ф1 (8) и содержащую пропенксид органическую фазу Ф2 (9);

в) пропенксид, 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).

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).

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

4. Способ по одному из пп.1-3, отличающийся тем, что на стадии г) водную фазу Ф1 (8) разделяют путем наночистки (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).

5. Способ по одному из пп.1-4, отличающийся тем, что на стадии а) реакцию проводят в присутст-

вии 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 эпоксицикловый метилэфир жирной кислоты.

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

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).

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).

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).

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), 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).

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.

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

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

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.%.

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.

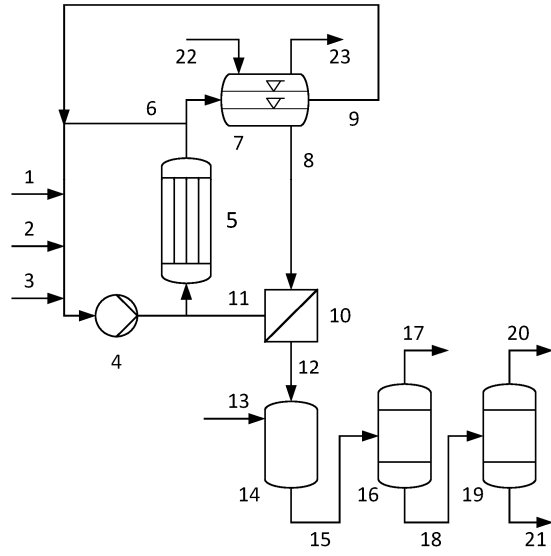
18. Способ по одному из пп.1-17, отличающийся тем, что гетерополивольфрамомат представляет собой поливольфрамоматофосфат.

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

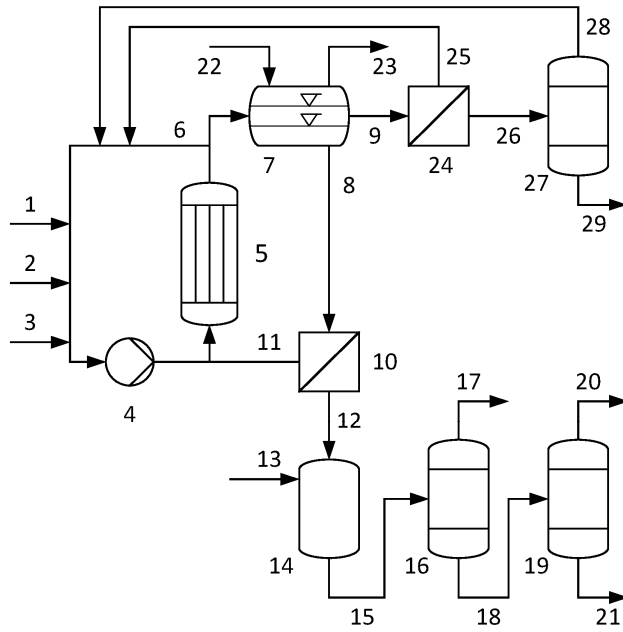
20. Способ по п.19, отличающийся тем, что фосфорную кислоту и вольфрамомат натрия используют в молярном соотношении между ними от 1:2 до 10:1.

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 $R^1 R^2 R^3 R^4 N^+$, 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 $Y-OH$.

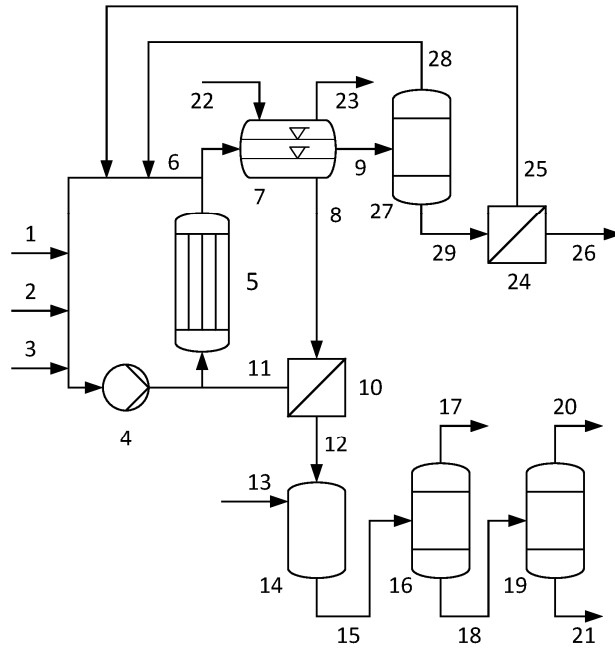
22. Способ по одному из пп.1-21, отличающийся тем, что стадию б) проводят в присутствии газовой фазы, содержание кислорода в которой поддерживают ниже 7 об.% путем подвода инертного газа (22) и путем отбора газового потока (23).



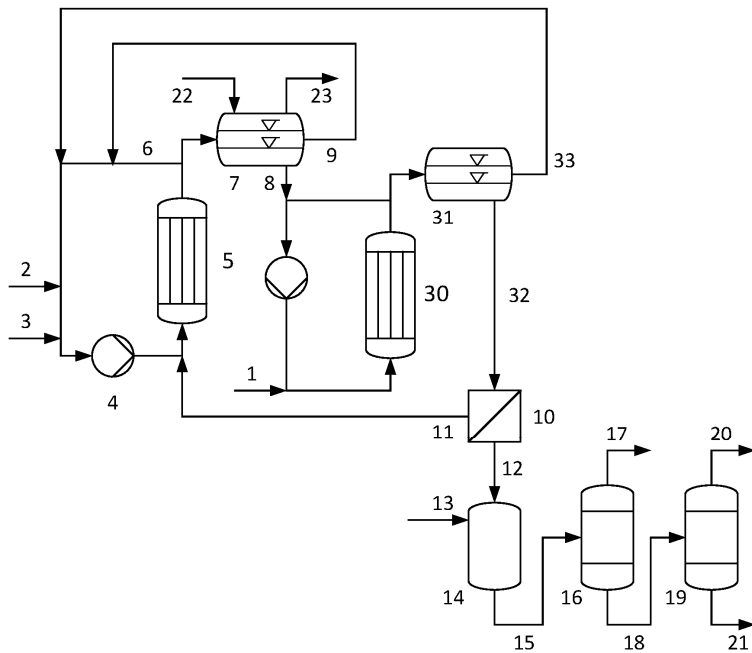
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4