

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **037936**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.06.09

(51) Int. Cl. *C07D 301/12* (2006.01)

(21) Номер заявки
201891625

(22) Дата подачи заявки
2017.01.06

(54) **СПОСОБ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ОЛЕФИНА**

(31) **16151786.7**

(56) EP-A1-0757045

(32) **2016.01.19**

(33) **EP**

(43) **2019.01.31**

(86) **PCT/EP2017/050236**

(87) **WO 2017/125266 2017.07.27**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**ТИССЕНКРУПП ИНДАСТРИАЛ
СОЛЮШНС АГ; ЭВОНИК
ОПЕРЕЙШНС ГМБХ (DE)**

(72) Изобретатель:

**Шмидт Франц, Даут Нико, Паскали
Маттиас (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 изобретении описан способ эпоксидирования олефина с использованием пероксида водорода в присутствии растворителя, в котором смесь, содержащую олефин, водный раствор пероксида водорода и растворитель, непрерывно пропускают через неподвижный слой катализатора эпоксидирования, включающего титансодержащий цеолит, добавление хелатного реагента к водному раствору пероксида водорода, проводимое до его смешивания с растворителем, уменьшает или предотвращает образование отложений на катализаторе и засорение отверстий в устройстве для распределения жидкости.

B1

037936

037936

B1

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу эпоксицирования олефина, в котором смесь, содержащую олефин, пероксид водорода и растворитель, непрерывно пропускают через неподвижный слой катализатора эпоксицирования, включающего титансодержащий цеолит.

Уровень техники

Проводимое в жидкой фазе эпоксицирование олефинов с использованием пероксида водорода, катализируемое титаново-силикалитным катализатором в неподвижном слое, описано в EP 0100119 A1. Реакцию обычно проводят в растворителе-метаноле для обеспечения высокой скорости протекания реакций и селективности образования продукта. Проведение эпоксицирования в непрерывном режиме обеспечивают путем пропуска смеси, содержащей олефин, пероксид водорода и метанол, через неподвижный слой катализатора эпоксицирования, как это описано в WO 99/28029, WO 01/10855 и EP 1085017 A1.

В EP 757045 A1 показано, что в способе эпоксицирования, в котором олефин вводят в реакцию с пероксидом водорода в присутствии катализатора на основе титансодержащих молекулярных сит и соли, склонность катализатора к выделению кислорода при его старении вследствие неселективного разложения пероксида водорода можно уменьшить путем добавления хелатного реагента. В качестве хелатных реагентов можно использовать многоосновные фосфоновые кислоты, а также их соли с щелочными металлами, щелочноземельными металлами и их аммониевые соли. В EP 757045 A1 раскрыто эпоксицирование пропена в емкостном реакторе с непрерывным перемешиванием с использованием экструдата, содержащего силикалит титана TS-1, где в поток сырья, содержащий 2,5 мас.% пероксида водорода, 73 мас.% изопропанола, 24 мас.% воды, 0,2 мас.% метанола, 0,29 мас.% уксусной кислоты и 0,1 мас.% муравьиной кислоты, добавляют аминотриметиленфосфовую кислоту.

Краткое изложение сущности изобретения

Согласно изобретению было установлено, что, если такое проводимое в непрерывном режиме эпоксицирование осуществляют в течение длительного промежутка времени, то на катализаторе могут образовываться отложения, которые невозможно удалить с помощью проведения обычных процедур регенерации катализатора путем промывки растворителем или нагревания. Эти отложения уменьшают активность катализатора и могут вызвать неравномерное распределение жидкости в неподвижном слое катализатора, и это приводит к возникновению неустойчивого профиля температуры в неподвижном слое, что ухудшает селективность образования эпоксида. Если используют кожухотрубный реактор и смесь, содержащую пероксид водорода и растворитель, подают в трубы через отверстия устройства для распределения жидкости, то такие же отложения могут образовываться или накапливаться на отверстиях, и засорение отверстий отложениями может привести к неравномерной подаче жидкости в отдельные трубы.

Согласно изобретению также было установлено, что количество таких отложений можно уменьшить или их образования можно избежать путем добавления хелатного реагента к водному раствору пероксида водорода, проводимого до его смешивания с растворителем.

Поэтому объектом настоящего изобретения является способ эпоксицирования олефина с использованием пероксида водорода в присутствии растворителя, в котором пероксид водорода используют в виде водного раствора пероксида водорода, хелатный реагент добавляют к водному раствору пероксида водорода до его смешивания с растворителем и смесь, содержащую олефин, растворитель и пероксид водорода с добавлением хелатного реагента, непрерывно пропускают через неподвижный слой катализатора эпоксицирования, включающего титансодержащий цеолит.

Подробное описание изобретения

В способе, предлагаемом в настоящем изобретении, смесь, содержащую олефин, пероксид водорода и растворитель, непрерывно пропускают через неподвижный слой катализатора эпоксицирования, включающего титансодержащий цеолит.

Предпочтительно, если олефином является неразветвленный олефин, более предпочтительно неразветвленный C₂-C₆-олефин. Олефин может быть замещенным, таким как, например, аллилхлорид. Наиболее предпочтительно, если олефином является пропен. Пропен можно использовать в смеси с пропаном, предпочтительно при отношении количества моль пропана к количеству моль пропена, составляющем от 0,001 до 0,15, и более предпочтительно от 0,08 до 0,12.

Предпочтительно, если пероксидом водорода, используемым в способе, предлагаемом в настоящем изобретении, является водный раствор пероксида водорода. Предпочтительно, если водный раствор пероксида водорода обладает концентрацией пероксида водорода, составляющей от 20 до 85 мас.%, более предпочтительно от 40 до 70 мас.%. Предпочтительно, если суммарное количество воды и пероксида водорода составляет более 95 мас.%, более предпочтительно более 99 мас.%. Предпочтительно, если водный раствор пероксида водорода содержит фосфорную кислоту, или соль фосфорной кислоты с щелочным металлом, или аммониевую соль фосфорной кислоты, и наиболее предпочтительно, если он содержит фосфорную кислоту при концентрации, равной от 50 до 1000 мас.ч./млн. Водный раствор пероксида водорода также может содержать пиродифосфорную кислоту, или соль пиродифосфорной кислоты с щелочным металлом, или аммониевую соль пиродифосфорной кислоты.

Предпочтительно, если водный раствор пероксида водорода получают по методике с применением

антрахинона. В методике с применением антрахинона используют рабочий раствор, содержащий по меньшей мере один из следующих: 2-алкилантрахинон, 2-алкилтетрагидроантрахинон или их смесь, ниже называемых хинонами, и по меньшей мере один растворитель, предназначенный для растворения хинона и гидрохинона. Предпочтительно, если 2-алкилантрахиноном является 2-этилантрахинон (ЭАХ), 2-амилантрахинон (ААХ) или 2-(4-метилпентил)антрахинон (МПАХ), и более предпочтительно, если используют смесь ЭАХ и ААХ и/или МПАХ, в которой молярное содержание хинонов, содержащих этильную группу, составляет от 0,05 до 0,95. Предпочтительно, если рабочий раствор дополнительно содержит соответствующие 2-алкилтетрагидроантрахиноны, и предпочтительно, если отношение количества 2-алкилтетрагидроантрахинонов и 2-алкилтетрагидроантрагидрохинонов к количеству 2-алкилантрахинонов и 2-алкилантрагидрохинонов поддерживают в диапазоне от 1 до 20 путем регулирования условий проведения стадий гидрирования и регенерации, использующихся в методике с применением антрахинона. Предпочтительно, если рабочий раствор содержит смесь алкилбензолов, содержащих 9 или 10 атомов углерода, использующуюся в качестве растворителя для антрахинонов, и по меньшей мере один полярный растворитель, выбранный из группы, включающей диизобутилкарбинол (ДИБК), метилциклогексиллацетат (МЦА), триоктилфосфат (ТОФ), тетрабутилмочевину (ТБМ) и N-октилкапролактан, использующийся в качестве растворителя для антрагидрохинонов, предпочтительными являются ДИБК, МЦА и ТОФ, и наиболее предпочтительным является ТОФ.

Методика с применением антрахинона представляет собой циклическую методику, включающую стадию гидрирования, на которой водород вводят в реакцию с рабочим раствором в присутствии катализатора гидрирования и происходит превращение по меньшей мере части хинона в соответствующий гидрохинон, последующую стадию окисления, на которой подвергнутый гидрированию рабочий раствор, содержащий гидрохинон, вводят в реакцию с кислородом и получают пероксид водорода и хинон, и стадию экстракции, на которой пероксид водорода экстрагируют водой из подвергнутого окислению рабочего раствора и получают водный раствор пероксида водорода, причем подвергнутый экстракции рабочий раствор возвращают на стадию гидрирования для завершения реакционного цикла.

На стадии гидрирования рабочий раствор вводят в реакцию с водородом в присутствии гетерогенного катализатора гидрирования. В ходе реакции все хиноны или их часть превращаются в гидрохиноны. На стадии гидрирования в качестве катализаторов можно использовать все катализаторы гидрирования, известные из предшествующего уровня техники, как предназначенные для циклической методики с применением антрахинона. Предпочтительными являются катализаторы на основе благородных металлов, содержащие в качестве основного компонента палладий. Катализаторы можно использовать в виде неподвижных слоев катализатора или в виде суспендированных катализаторов, и суспендированными катализаторами могут являться катализаторы без подложки, такие как палладиевая чернь, или катализаторы, нанесенные на подложку, причем предпочтительными являются нанесенные на подложку суспендированные катализаторы. Для неподвижных слоев катализаторов или для нанесенных на подложку суспендированных катализаторов в качестве материалов подложки можно использовать SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 и их смешанные оксиды, а также цеолиты, BaSO_4 или полисилоксаны, причем предпочтительными являются TiO_2 и смешанные оксиды $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. Также можно использовать катализаторы в виде обладающих монолитной или ячеистой структурой формованных изделий, на поверхность которых нанесено покрытие из благородного металла. Гидрирование можно провести в емкостных реакторах с перемешиванием, трубчатых реакторах, реакторах с неподвижным слоем, петлевых реакторах или аэролитных реакторах, которые могут быть снабжены устройствами для подачи водорода в рабочий раствор, такими как статические смесители или впрыскивающие сопла. Предпочтительно, если используют трубчатый реактор с возможностью рециркуляции и снабженный соплом Вентури для впрыскивания водорода в находящееся в реакторе сырье, известный из WO 02/34668. Гидрирование проводят при температуре, равной от 20 до 100°C, предпочтительно от 45 до 75°C и при давлении, равном от 0,1 до 1 МПа, предпочтительно от 0,2 до 0,5 МПа. Предпочтительно, если гидрирование проводят таким образом, что в основном весь водород, введенный в реактор для гидрирования, расходуется во время одного прохода через реактор. Предпочтительно, если отношение количества водорода к количеству рабочего раствора выбирают таким образом, чтобы превратить от 30 до 80% хинонов в соответствующие гидрохиноны. Если используют смесь 2-алкилантрахинонов и 2-алкилтетрагидроантрахинонов, то предпочтительно, если отношение количества водорода к количеству рабочего раствора выбирают таким образом, что только 2-алкилтетрагидроантрахиноны превращаются в гидрохиноны и 2-алкилантрахиноны остаются в форме хинонов.

На стадии окисления подвергнутый гидрированию рабочий раствор вводят в реакцию с содержащим кислород газом, предпочтительно с воздухом или с обогащенным кислородом воздухом. Для проведения окисления можно использовать все реакторы для окисления, известные из предшествующего уровня техники, как предназначенные для методики с применением антрахинона, предпочтительными являются барботажные колонны, работающие в проточном режиме. Барботажная колонна может не содержать находящихся внутри устройств, однако предпочтительно, если она содержит распределяющие устройства в виде насадок или сетчатых тарелок, наиболее предпочтительными являются сетчатые тарелки в комбинации с внутренними охлаждающими устройствами. Окисление проводят при температу-

ре, равной от 30 до 70°C, предпочтительно от 40 до 60°C. Предпочтительно, если окисление проводят с использованием избытка кислорода, чтобы превратить более 90%, предпочтительно более 95% гидрохинонов в хиноны.

На стадии экстракции подвергнутый окислению рабочий раствор, содержащий растворенный пероксид водорода, экстрагируют водным раствором и получают водный раствор пероксида водорода и экстрагированный подвергнутый окислению рабочий раствор, в основном не содержащий пероксид водорода. Предпочтительно, если для экстракции пероксида водорода используют деионизованную воду, которая необязательно может содержать добавки, предназначенные для стабилизации пероксида водорода, регулирования значения pH и/или защиты от коррозии. Предпочтительно, если водный раствор, используемый для экстракции пероксида водорода из рабочего раствора, содержит фосфорную кислоту при концентрации, равной от 50 до 500 мас.ч./млн. Предпочтительно, если экстракцию проводят в противоточной экстракционной колонне непрерывного действия, наиболее предпочтительными являются колонны с сетчатыми тарелками. Водный раствор пероксида водорода, полученный путем экстракции, можно использовать непосредственно в реакции эпоксицирования или его можно концентрировать путем отгонки воды при пониженном давлении, предпочтительно до обеспечения концентрации, равной от 40 до 70 мас.%. Водный раствор пероксида водорода, полученный путем экстракции, также можно очистить, предпочтительно путем промывки растворителем, который предпочтительно является растворителем, содержащимся в рабочем растворе.

Предпочтительно, если методика с применением антрахинона включает по меньшей мере одну дополнительную стадию, предназначенную для регенерации рабочего раствора, на которой побочные продукты, полученные в ходе проведения методики, превращают в хиноны. Регенерацию проводят путем обработки подвергнутого гидрированию рабочего раствора оксидом алюминия или гидроксидом натрия, предпочтительно с использованием обводного контура, не включенного в оборудование для циклической методики. В дополнение к регенерации подвергнутого гидрированию рабочего раствора в обводном контуре можно регенерировать экстрагированный подвергнутый окислению рабочий раствор с использованием оксида алюминия, гидроксида натрия или органического амина. Подходящие методики регенерации рабочего раствора в методике с применением антрахинона известны из предшествующего уровня техники.

В способе, предлагаемом в настоящем изобретении, олефин вводят в реакцию с пероксидом водорода в растворителе. Подходящими являются все растворители, которые не окисляются или в незначительной степени окисляются пероксидом водорода при выбранных условиях проведения реакции и которые растворяются в воде в количестве, составляющем более 10 мас.%. Предпочтительными являются растворители, которые полностью смешиваются с водой. Подходящими растворителями являются спирты, такие как метанол, этанол или трет-бутанол; гликоли, такие как этиленгликоль, 1,2-пропандиол или 1,3-пропандиол; простые циклические эфиры, такие как тетрагидрофуран, диоксан или пропиленоксид; простые эфиры гликоля, такие как монометилловый эфир этиленгликоля, моноэтиловый эфир этиленгликоля, монобутиловый эфир этиленгликоля или монометилловые эфиры пропиленгликоля; кетоны, такие как ацетон или 2-бутанон; и нитрилы, такие как ацетонитрил и пропионитрил. Предпочтительно, если растворителем является растворитель-метанол. Растворителем-метанолом может являться метанол технической чистоты, поток растворителя, извлеченный при обработке реакционной смеси, полученной при эпоксицировании, или смесь их обоих. Растворитель-метанол может содержать незначительные количества других растворителей, таких этанол, причем предпочтительно, если количество таких других растворителей составляет менее 2 мас.%. Предпочтительно, если в реакции эпоксицирования растворитель используют при отношении его массы к суммарной массе воды и пероксида водорода, составляющем от 0,5 до 20.

Предпочтительно, если олефин используют при отношении количества моль олефина к количеству молей пероксида водорода, составляющем от 1,1:1 до 30:1, более предпочтительно от 2:1 до 10:1 и наиболее предпочтительно от 3:1 до 5:1. Предпочтительно, если реакцию эпоксицирования проводят при температуре, равной от 20 до 80°C, более предпочтительно от 25 до 60°C. Предпочтительно, если реакцию эпоксицирования проводят при давлении, превышающем давление пара олефина при температуре проведения реакции, чтобы поддерживать олефин растворенным в растворителе или чтобы он содержался в виде отдельной жидкой фазы. Предпочтительно, если реакцию эпоксицирования проводят с добавлением аммиака для повышения селективности образования эпоксида, как это описано в EP 0230949 A2. Предпочтительно, если аммиак добавляют в количестве, составляющем от 100 до 3000 ч./млн в пересчете на массу пероксида водорода.

Если олефином является пропен, то предпочтительно, если давление при проведении реакции эпоксицирования равно от 1,9 до 5,0 МПа, более предпочтительно от 2,1 до 3,6 МПа и наиболее предпочтительно от 2,4 до 2,8 МПа. Предпочтительно, если пропен используют в избыточном количестве, достаточном для поддержания наличия дополнительной обогащенной пропенной жидкой фазы в ходе реакции эпоксицирования. Использование избытка пропена при высоком давлении обеспечивает высокие скорость реакции и степень превращения пероксида водорода и в то же время высокую селективность обра-

зования пропеноксида.

Смесь, содержащую олефин, пероксид водорода и растворитель, непрерывно пропускают через неподвижный слой катализатора эпоксицирования, включающего титансодержащий цеолит. Подходящие титансодержащие цеолиты содержат в кристаллической решетке атомы титана в положениях атомов кремния. Предпочтительно, если используют титаново-силикалитный катализатор, предпочтительно обладающий кристаллической структурой MFI или MEL. Наиболее предпочтительно, если используют титаново-силикалитный катализатор 1, обладающий структурой MFI, известный из EP 0100119 A1. Предпочтительно, если титаново-силикалитный катализатор используют в виде формованного катализатора, находящегося в виде гранул, экструдатов или формованных материалов. Формованный катализатор может содержать от 1 до 99% материала связующего или носителя, подходящими являются все материалы связующих и носителей, которые не вступают в реакцию с пероксидом водорода или пропеноксидом в условиях проведения реакции, используемых при эпоксицировании, причем в качестве связующего предпочтительным является диоксид кремния. В качестве неподвижных слоев катализаторов предпочтительно использовать экструдаты диаметром от 1 до 5 мм. Количество используемого катализатора может меняться в широких пределах, и его предпочтительно выбирать таким, чтобы при использованных условиях проведения реакции эпоксицирования расход пероксида водорода, превышающий 90%, предпочтительно превышающий 95%, устанавливался за время, составляющее от 1 мин до 5 ч.

Предпочтительно, если реакцию эпоксицирования проводят в реакторе с неподвижным слоем, снабженном охлаждающими устройствами, и его охлаждают жидкой охлаждающей средой. Если олефином является пропен, то предпочтительно, если профиль температуры по длине неподвижного слоя катализатора регулируют таким образом, чтобы поддерживать температуру реакции по длине неподвижного слоя катализатора, составляющей от 70-98%, предпочтительно по длине, составляющей от 80 до 95% от длины неподвижного слоя катализатора, равной менее 5°C, предпочтительно находящейся в диапазоне от 0,5 до 3°C. Предпочтительно, если температуру охлаждающей среды, подаваемой в охлаждающие устройства, устанавливают на 3-13°C ниже максимальной температуры в неподвижном слое катализатора. Предпочтительно, если смесь для реакции эпоксицирования пропускают через слой катализатора в виде нисходящего потока, предпочтительно с поверхностной скоростью, равной от 1 до 100 м/ч, более предпочтительно равной от 5 до 50 м/ч, наиболее предпочтительно равной от 5 до 30 м/ч. Поверхностная скорость определена как отношение: объемная скорость потока/поперечное сечение слоя катализатора. Кроме того, предпочтительно, если смесь пропускают через слой катализатора при часовой объемной скорости жидкости (ЧОСЖ), равной от 1 до 20 ч⁻¹, предпочтительно равной от 1,3 до 15 ч⁻¹. Во время реакции эпоксицирования особенно предпочтительно поддерживать слой катализатора в режиме орошения. Условия, подходящие для поддержания режима орошения во время реакции эпоксицирования, раскрыты в WO 02/085873, от стр. 8, строка 23 до стр. 9, строка 15. Если олефином является пропен, то предпочтительно, если реакцию эпоксицирования проводят с использованием неподвижного слоя катализатора, поддерживаемого в режиме орошения, при давлении, близком к давлению пара пропена при температуре проведения реакции, с использованием избытка пропена, что обеспечивает получение реакционной смеси, содержащей две жидкие фазы, обогащенную растворителем фазу и обогащенную пропенном жидкую фазу. Для обеспечения протекания эпоксицирования в непрерывном режиме при регенерации катализатора эпоксицирования можно использовать два или большее количество реакторов с неподвижным слоем, расположенных параллельно или последовательно. Регенерацию катализатора эпоксицирования можно провести путем прокаливанию, путем обработки нагретым газом, предпочтительно содержащим кислород газом, или путем промывки растворителем, предпочтительно путем периодической регенерации, описанной в WO 2005/000827. Также можно использовать комбинацию разных методик регенерации.

В способе, предлагаемом в настоящем изобретении, хелатный реагент добавляют к водному раствору пероксида водорода до его смешивания с растворителем. Предпочтительно, если хелатный реагент добавляют до смешивания водного раствора пероксида водорода по меньшей мере с 50% растворителя, более предпочтительно по меньшей мере с 80% растворителя, используемого для реакции олефина с пероксидом водорода. В принципе в качестве хелатного реагента можно использовать любое соединение, способное координироваться к иону Fe³⁺ с помощью по меньшей мере двух координирующих атомов. Предпочтительно, если в качестве хелатного реагента используют гидроксикарбоновую кислоту, т.е. соединение, содержащее карбоксигруппу и гидроксигруппу, присоединенные к одному и тому же или к соседним атомам углерода, многоосновную карбоновую кислоту, т.е. соединение, содержащее по меньшей мере две карбоксигруппы, или многоосновную фосфоновую кислоту, т.е. соединение, содержащее по меньшей мере две фосфоновые группы, или соль гидроксикарбоновой кислоты, многоосновной карбоновой кислоты или многоосновной фосфоновой кислоты с щелочным металлом, или их аммониевые соли. Особенно предпочтительными являются многоосновные фосфоновые кислоты, и их соли с щелочными металлами, и их аммониевые соли, и наиболее предпочтительными являются многоосновные фосфоновые кислоты. Подходящими хелатными реагентами - гидроксикарбоновыми и многоосновными карбоновыми кислотами являются яблочная кислота, глюконовая кислота, винная кислота, лимонная

кислота, щавелевая кислота, янтарная кислота, иминодиантарная кислота, β -аланиндиуксусная кислота, метилглициндиуксусная кислота, нитрилтриуксусная кислота и этилендиаминтетрауксусная кислота. Подходящими хелатными реагентами - многоосновными фосфоновыми кислотами являются 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновая кислота (ГЭДФ), аминок-трис(метиленфосфоновая кислота) (АТМФ), этилендиаминтетра(метиленфосфоновая кислота) (ЭДТМФ) и диэтилентриаминпента(метиленфосфоновая кислота) (ДТПМФ), причем наиболее предпочтительной является ГЭДФ. Предпочтительно, если хелатный реагент добавляют в количестве, составляющем от 10^{-7} до 10^{-2} моль хелатного реагента в пересчете на 1 моль пероксида водорода.

Добавление хелатного реагента к водному раствору пероксида водорода, проводимое до его смешивания с растворителем, уменьшает или предотвращает образование плохо растворимых отложений на титансодержащем цеолитном катализаторе эпоксицирования, которые снижают активность катализатора и могут вызвать неравномерное распределение жидкости в неподвижном слое катализатора. Это добавление также уменьшает или предотвращает засорение отверстий устройства для распределения жидкости, использующегося для подачи водного раствора пероксида водорода в трубы кожухотрубного реактора, использующегося для реакции эпоксицирования, такое засорение приводит к неравномерной подаче жидкости в отдельные трубы. Добавление хелатного реагента является особенно эффективным для предотвращения образования отложений, возникающих в результате наличия примесей металлов в исходных веществах, таких как отложения гидроксидов металлов и содержащих воду оксидов, или отложений фосфатов металлов.

Предпочтительно, если смесь, полученную путем смешивания растворителя и водного раствора пероксида водорода с добавлением хелатного реагента, смешивают с олефином до ее введения во взаимодействие с неподвижным слоем катализатора эпоксицирования. Смешивание можно провести в линии для подачи сырья с использованием вихревого потока или в специальном смесителе, таком как статический смеситель. Смешивание также можно провести путем пропускания смеси, олефина и необязательно других потоков сырья через слой инертного твердого вещества, такой как слой стеклянных гранул, расположенный после неподвижного слоя катализатора эпоксицирования.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения неподвижный слой катализатора эпоксицирования помещают в трубы вертикально расположенного кожухотрубного реактора, хелатный реагент добавляют к потоку водного раствора пероксида водорода до его смешивания с потоком растворителя, и получают смешанный поток, и смешанный поток подают в верхние части труб через отверстия устройства для распределения жидкости. Предпочтительно, если скорости потоков сырья и условия проведения реакций выбирают таким образом, чтобы поддерживать слой катализатора в режиме орошения, как это описано выше. Подходящие устройства для распределения жидкостей известны из предшествующего уровня техники, и они имеются в продаже. Смешанный поток можно объединить с олефином до его подачи в верхние части труб, что является предпочтительным в случае, если смесь, полученная при объединении смешанного потока с олефином, образует отдельную жидкую фазу. Альтернативно смешанный поток и олефин можно подавать в верхние части труб через отверстия двух отдельных устройств для распределения жидкости, что является предпочтительным в случае, если олефин используют в количестве, превышающем количество, которое может быть растворено в смешанном потоке. Устройства для распределения жидкостей, подходящие для раздельной подачи двух жидкостей в реакционные трубы кожухотрубного реактора, известны из предшествующего уровня техники, например из WO 2005/025716.

Олефиноксид, образовавшийся в ходе реакции эпоксицирования, можно выделить из смеси для реакции эпоксицирования, по методикам, известным из предшествующего уровня техники, таким как дистилляция или экстрактивная дистилляция. Если олефином является пропен, то предпочтительно, если пропен оксид выделяют из смеси для реакции эпоксицирования путем дистилляции после проведения стадии сброса давления, на которой происходит удаление большей части непрореагировавшего пропена. Предпочтительно, если дистилляцию проводят по меньшей мере в двух колоннах, причем первая колонна работает таким образом, что получают кубовой продукт - неочищенный пеноксид, содержащий от 20 до 60% метанола, содержащегося в смеси для реакции, и затем проводят очистку кубового продукта путем проведения по меньшей мере одной дополнительной дистилляции. Предпочтительно, если кубовой продукт дополнительно очищают путем отгонки оставшегося пропена и пропана, затем проводят экстрактивную дистилляцию, наиболее предпочтительно по методике экстрактивной дистилляции, описанной в WO 2004/048355, для дополнительного удаления карбонильных соединений.

Примеры

Пример 1 (сравнительный).

500 г 57 мас.% водного раствора пероксида водорода, содержащего 436 мг/кг хлорида железа(III) ($150 \text{ мг/кг Fe}^{3+}$), смешивали с растворителем-метанолом, содержащим 1900 г метанола, 150 г воды и 850 мг аммиака. Осаждалось твердое вещество, которое отфильтровывали, сушили и взвешивали. Масса высушенного осадившегося вещества составляла 226 мг.

Пример 2.

Повторяли процедуру, описанную в примере 1, но до смешивания водного раствора пероксида во-

дорода с растворителем-метанолом к нему добавляли 50 г 1 мас.% водного раствора ГЭДФ. Осаждалось твердое вещество, которое отфильтровывали, сушили и взвешивали. Масса высушенного осадившегося вещества составляла 39 мг.

В этом примере показано, что добавление хелатного реагента к водному раствору пероксида водорода существенно уменьшает количество осадка, образующегося вследствие наличия примеси соли железа.

Пример 3 (сравнительный).

Повторяли процедуру, описанную в примере 2, но, вместо добавления водного раствора ГЭДФ к водному раствору пероксида водорода, его добавляли после смешивания водного раствора пероксида водорода с растворителем-метанолом. Осаждалось твердое вещество, которое отфильтровывали, сушили и взвешивали. Масса высушенного осадившегося вещества составляла 135 мг.

В этом примере показано, что добавление хелатного реагента после смешивания водного раствора пероксида водорода с растворителем является менее эффективным, чем добавление хелатного реагента к водному раствору пероксида водорода до его смешивания с растворителем.

Пример 4 (сравнительный).

Повторяли процедуру, описанную в примере 2, но вместо добавления водного раствора ГЭДФ к водному раствору пероксида водорода, его добавляли к растворителю-метанолу до его смешивания с водным раствором пероксида водорода. Осаждалось твердое вещество, которое отфильтровывали, сушили и взвешивали. Масса высушенного осадившегося вещества составляла 130 мг.

В этом примере показано, что добавление хелатного реагента к растворителю является менее эффективным, чем добавление хелатного реагента к водному раствору пероксида водорода.

Пример 5.

Повторяли процедуру, описанную в примере 2, но вместо водного раствора ГЭДФ к водному раствору пероксида водорода добавляли 875 мг лимонной кислоты. Осаждалось твердое вещество, которое отфильтровывали, сушили и взвешивали. Масса высушенного осадившегося вещества составляла 118 мг.

Пример 6 (сравнительный).

Повторяли процедуру, описанную в примере 1, с использованием водного раствора пероксида водорода, содержащего вместо хлорида железа(III) 572 мг/кг нонагидрата нитрата алюминия(III) ($72,5 \text{ мг/кг Al}^{3+}$). Осаждалось твердое вещество, которое отфильтровывали, сушили и взвешивали. Масса высушенного осадившегося вещества составляла 67 мг.

Пример 7.

Повторяли процедуру, описанную в примере 6, но 50 г 1 мас.% водного раствора ГЭДФ добавляли к водному раствору пероксида водорода до его смешивания с растворителем-метанолом. Твердое вещество не осаждалось.

В этом примере показано, что добавление хелатного реагента к водному раствору пероксида водорода предотвращает образование осадка, образующегося вследствие наличия примеси соли алюминия.

Пример 8 (сравнительный).

500 г 57 мас.% водного раствора пероксида водорода, содержащего 436 мг/кг хлорида железа(III) ($150 \text{ мг/кг Fe}^{3+}$), смешивали с растворителем-ацетонитрилом, содержащим 1900 г ацетонитрила, 150 г воды и 850 мг аммиака.

Осаждалось твердое вещество, которое отфильтровывали, сушили и взвешивали. Масса высушенного осадившегося вещества составляла 27 мг.

Пример 9.

Повторяли процедуру, описанную в примере 8, но до смешивания водного раствора пероксида водорода с растворителем-ацетонитрилом к нему добавляли 50 г 1 мас.% водного раствора ГЭДФ. Осаждалось твердое вещество, которое отфильтровывали, сушили и взвешивали. Масса высушенного осадившегося вещества составляла 23 мг.

Пример 10 (сравнительный).

Повторяли процедуру, описанную в примере 1, но вместо растворителя-метанола использовали растворитель-этанол, содержащий 1900 г этанола, 150 г воды и 850 мг аммиака. Осаждалось твердое вещество, которое отфильтровывали, сушили и взвешивали. Масса высушенного осадившегося вещества составляла 123 мг.

Пример 11.

Повторяли процедуру, описанную в примере 10, но до смешивания водного раствора пероксида водорода с растворителем-этанолом к нему добавляли 50 г 1 мас.% водного раствора ГЭДФ. Осаждалось твердое вещество, которое отфильтровывали, сушили и взвешивали. Масса высушенного осадившегося вещества составляла 77 мг.

Пример 12 (сравнительный).

Повторяли процедуру, описанную в примере 1, но вместо растворителя-метанола использовали растворитель-2-пропанол, содержащий 1900 г 2-пропанола, 150 г воды и 850 мг аммиака. Осаждалось твердое вещество, которое отфильтровывали, сушили и взвешивали. Масса высушенного осадившегося вещества составляла 57 мг.

Пример 13.

Повторяли процедуру, описанную в примере 12, но до смешивания водного раствора пероксида водорода с растворителем-2-пропанолом к нему добавляли 50 г 1 мас.% водного раствора ГЭДФ. Осаждалось твердое вещество, которое отфильтровывали, сушили и взвешивали. Масса высушенного осадившегося вещества составляла 48 мг.

В примерах 8-13 показано, что при использовании разных типов растворителей добавление хелатного реагента к водному раствору пероксида водорода уменьшает количество осадка, образующегося вследствие наличия примеси соли железа.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ эпоксицирования олефина с использованием пероксида водорода в присутствии растворителя, в котором растворитель выбирают из метанола, этанола или ацетонитрила, пероксид водорода используют в виде водного раствора пероксида водорода, хелатный реагент, выбранный из 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты, и ее соли с щелочным металлом, и ее аммониевой соли, добавляют к водному раствору пероксида водорода до его смешивания с растворителем, и смесь, содержащую олефин, указанный растворитель и пероксид водорода с добавлением хелатного реагента, непрерывно пропускают через неподвижный слой катализатора эпоксицирования, включающего титансодержащий цеолит.

2. Способ по п.1, в котором водный раствор пероксида водорода содержит фосфорную кислоту, или соль фосфорной кислоты с щелочным металлом, или аммониевую соль фосфорной кислоты.

3. Способ по п.1 или 2, в котором водный раствор пероксида водорода смешивают по меньшей мере с 50% растворителя, использующегося для реакции олефина с пероксидом водорода.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором хелатный реагент добавляют в количестве, составляющем от 10^{-7} до 10^{-2} моль хелатного реагента в пересчете на 1 моль пероксида водорода.

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором олефином является пропен.

6. Способ по любому из пп.1-5, в котором растворителем является растворитель-метанол.

7. Способ по любому из пп.1-6, в котором смесь, пропускаемая через неподвижный слой катализатора эпоксицирования, содержит аммиак.

8. Способ по п.7, в котором смесь содержит аммиак в количестве, составляющем от 100 до 3000 ч./млн в пересчете на массу пероксида водорода.

9. Способ по любому из пп.1-8, в котором неподвижный слой катализатора эпоксицирования помещают в трубы вертикально расположенного кожухотрубного реактора, хелатный реагент добавляют к потоку водного раствора пероксида водорода до его смешивания с потоком растворителя с образованием смешанного потока и смешанный поток подают в верхние части труб через отверстия устройства для распределения жидкости.

10. Способ по п.9, в котором смешанный поток объединяют с олефином до его подачи в верхние части.

11. Способ по п.9, в котором смешанный поток и олефин подают в верхние части труб через отверстия двух отдельных устройств для распределения жидкости.

