

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
26. November 2015 (26.11.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2015/177009 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
B01J 31/40 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/060543

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Mai 2015 (13.05.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2014 209 413.5 19. Mai 2014 (19.05.2014) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **EVONIK DEGUSSA GMBH** [DE/DE]; Rellinghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

(71) Anmelder (nur für US): **WIEDERHOLD, Holger** [DE/DE]; Stockhausenweg 49, 64297 Darmstadt (DE). **GRASS, Michael** [DE/DE]; Mosskamp 21b, 45721 Haltern am See (DE). **WOLDT, Benjamin** [DE/DE]; Alte Bahnhofstraße 121A, 44892 Bochum (DE). **BOECK, Florian Sebastian** [DE/DE]; Frauenstraße 30, 48143

Münster (DE). **PRISKE, Markus** [DE/US]; 852 Wildwood Ave, Mobile, AL, Alabama 36609 (US). **BOAM, Andrew** [GB/GB]; 18 Florence Street, Hitchin Hertfordshire SG5 1QZ (GB). **KREIS, Peter** [DE/DE]; Hinter Holtein 95, 44227 Dortmund (DE).

(74) Anwalt: **WINS, Torben**; CI-IPM-PAT, Bau 1042 / PB 15, Paul-Baumann-Straße 1, 45772 Marl (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: MEMBRANE-ASSISTED CATALYST SEPARATION DURING EPOXIDATION OF FATTY ACID METHYL ESTERS

(54) Bezeichnung : MEMBRANGESTÜTZTE KATALYSATORABTRENNUNG BEI DER EPOXIDIERUNG VON FETTSÄUREALKYLESTERN

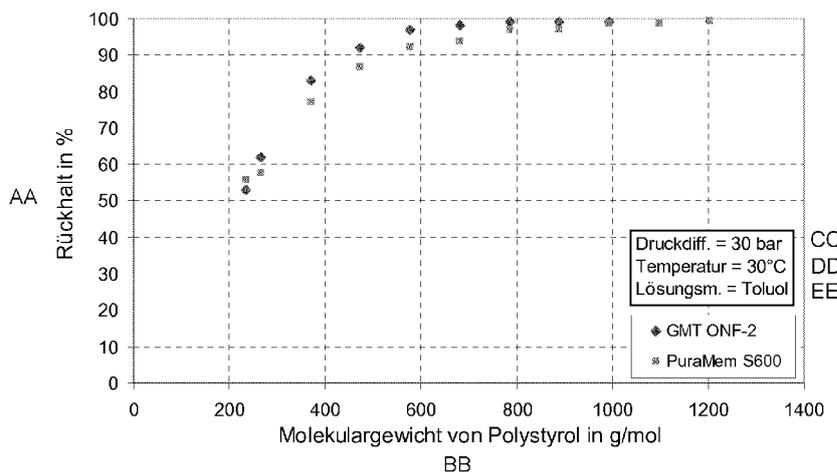


Fig. 1

AA Retention in %
BB Molecular weight of polystyrene in g/mol
CC Difference in pressure = 30 bar
DD Temperature = 30deg C
EE Solvent = toluene

(57) Abstract: The invention relates to a method for separating homogeneous catalyst systems from organic reaction mixtures. The aim of the invention is to devise a method which is used for epoxidating fatty acid methyl ester in reaction mixtures. Said aim is achieved by using a membrane, the actively separating layer of which comprises crosslinked silicone acrylates and/or polydimethylsiloxane (PDMS) and/or polyimide.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung homogener Katalysatorsystemen aus organischen Reaktionsmischungen. Ihr liegt die Aufgabe zu Grunde ein Verfahren anzugeben welches in Reaktionsgemischen zur Epoxidierung von Fettsäurealkylester eingesetzt wird. Gelöst wird diese Aufgabe durch Einsatz einer Membran, deren trennaktive Schicht vernetzte Siliconacrylate und/oder Polydimethylsiloxan (PDMS) und/oder Polyimid umfasst.



WO 2015/177009 A2

SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)*

Membrangestützte Katalysatorabtrennung bei der Epoxidierung von Fettsäurealkylestern

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung homogener Katalysatoren aus organischen Reaktionsmischungen.

5 Verfahren zur Rückgewinnung von Katalysatoren aus Reaktionsmischungen sind für die Wirtschaftlichkeit industrieller chemischer Prozesse von grundsätzlicher Bedeutung, da erst diese Verfahren die Wiederverwertung von häufig teurem Katalysatormaterial möglich machen. Die Rückgewinnung von Katalysatoren stellt den Fachmann dabei insbesondere bei der homogenen
10 Katalyse vor besondere Herausforderungen. Da bei der homogenen Katalyse der Katalysator und die Reaktanden in derselben Phase vorliegen, ist es meist unmöglich, den Katalysator durch einfache physikalische Trennverfahren, wie beispielsweise Zentrifugation oder herkömmliche Filtration, von den Reaktanden zu trennen.

Eine Möglichkeit zur Rückgewinnung homogener Katalysatoren bietet die Nanofiltration. Die Nano-
15 filtration ist ein druckgetriebenes Membranverfahren, bei dem eine spezielle Membran zur Abtrennung bestimmter gelöster Komponenten aus einer flüssigen Phase dient. Die Selektivität der Membran kann dabei auf unterschiedlichen Mechanismen beruhen. Beim Größenausschlussmechanismus werden die zurückgehaltenen, gelösten Komponenten auf Grund von sterischen Effekten daran gehindert, die Membran zu durchdringen. Die Abtrennung hängt also von der Größe der
20 gelösten Komponenten und der mittleren Porengröße der Membran ab. Meist wird die Membran dabei durch das Molekulargewicht der zurückgehaltenen Komponenten charakterisiert. Bei einem elektrostatischen Mechanismus ergibt sich die Selektivität der Membran aus der Oberflächenladung der Membran und der Ladung der gelösten Komponenten. Bei gleichem Vorzeichen der Ladung kommt es zu einer elektrostatischen Abstoßung und somit zum Rückhalt der gelösten
25 Komponenten. Somit ist es beispielsweise auch möglich, die Nanofiltration zur Abtrennung von Schwermetallionen aus wässrigen Lösungen einzusetzen. Schließlich kann die Trennung auch darauf beruhen, dass die Membran eine eigene Phase bildet, in der sich die Bestandteile des zu trennenden Gemisches lösen. Die Trennung erfolgt dann auf Grund unterschiedlicher Löslichkeit und unterschiedlicher Diffusionsgeschwindigkeit der Komponenten. Die resultierenden Transport-
30 geschwindigkeiten einzelner Komponenten können sich dabei so stark unterscheiden, dass diese voneinander abgereichert bzw. getrennt werden. Die von einer Membran genutzten Trenneffekte sind mithin deutlich komplexer als der rein mechanisch wirkende Sieb-effekt, den sich Filter zu Nutze machen.

Die Membrantrennung findet beispielsweise Anwendung bei der Wasser- und Abwasseraufberei-
35 tung. Ein Problem bei der Anwendung der Nanofiltration in anderen Milieus ist häufig die mangelnde Stabilität der Membran in anderen als in wässrigen Lösungen. Insbesondere die Stabilität der Membran gegenüber organischen Lösungsmitteln ist oft unzureichend. Darüber hinaus macht sich die Membran zur Erledigung ihrer Trennaufgabe die unterschiedlichsten Wechselwirkungen mit

dem zu trennenden Medium zu nutze. Deswegen ist die Auswahl eines für die jeweilige Trennaufgabe geeigneten Membranmaterials alles andere als trivial.

Chowdhury et al. setzen bei der Epoxidierung von Olefinen für die Rückgewinnung von homogenen Katalysatoren aus organischen Lösungsmitteln eine Keramikmembran ein:

- 5 S. R. Chowdhury et al., „Recovery of homogeneous polyoxometallate catalysts from aqueous and organic media by a mesoporous ceramic membrane without loss of catalytic activity“, Chemistry-A European Journal, 2006, 12. Jg., Nr. 11, S. 3061-3066

Eine Membran, die sich in besonderer Weise für den Einsatz in Gegenwart von epoxidierten Fettsäurealkylester mit Wasserstoffperoxid eignet, wurde bisher nicht identifiziert.

- 10 Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Membranmaterial zur Abtrennung von homogenen Katalysatorsystemen anzugeben, das in Reaktionsgemischen zur Epoxidierung von Fettsäurealkylester mit Wasserstoffperoxid eingesetzt werden kann.

- 15 Verfahren zur Epoxidierung von ungesättigten Fettsäuren und deren Estern unter Verwendung homogener Katalysatoren sind beispielsweise aus DE 30 27 349 A1 und WO 00/44704 (A1) bekannt.

- 20 Ein besonderer Schwerpunkt der vorliegenden Erfindung liegt dabei auf der Abtrennung von homogenen Übergangsmetallkatalysatorsystemen, die mit Hilfe eines Phasentransferreagenz in der organischen Phase gelöst werden. Als Phasentransferreagenz kommen dabei insbesondere quar-
täre Ammoniumverbindungen zum Einsatz. Ein speziell auf dieses Katalysatorsystem abgestimm-
tes Nanofiltrationsverfahren ist bislang nicht bekannt.

- 25 Umfangreiche Forschungstätigkeiten haben zu der Erkenntnis geführt, dass zur Abtrennung eines solchen Katalysatorsystems aus dem Reaktionsgemisch einer Epoxidierung von Fettsäurealkylestern sich solche Membranen eignen, deren die als trennaktive Schicht vernetzte Siliconacrylate oder Polydimethylsiloxan oder Polyimid enthalten. Diese drei Membranmaterialien können jeweils
einzeln oder gemeinsam in der trennaktiven Schicht vorhanden sein.

- 30 Wichtig ist, dass vor der Membrantrennung eine Phasentrennung der wässrigen von der organischen Phase durchgeführt wird. Dies geschieht mit einem an sich bekannten Separator (physikalisch wirkendes Phasentrenngefäß). Da dank des Phasentransferreagenz das abzutrennende Katalysatorsystem in beiden Phasen enthalten sein kann, sollte sowohl die wässrige als auch die
organische Phase einer Membranabtrennung des darin enthaltenen Homogenkatalysators zugeführt werden. Dies geschieht für jede Phase getrennt an einer der jeweiligen Phase zugeordneten Membran.

Sowohl die organische als auch die wässrige Phase lassen sich mit den erfindungsgemäß ausgewählten Membranmaterialien behandeln. Es können aber auch für die wässrige Phase und für die

organische Phase unterschiedliche Membranmaterialien eingesetzt werden. Vorzugsweise wird zumindest für die Abtrennung des Katalysatorsystems aus der organischen Phase ein erfindungsgemäßes Membranmaterial eingesetzt.

Die wässrige Phase kann dann mit demselben Material oder mit einem anderen Membranmaterial an einer zweiten Membran behandelt werden. An das Membranmaterial der zweiten Membran, 5 welche zur Abtrennung des Katalysatorsystems aus der wässrigen Phase bestimmt ist, werden allerdings nicht so hohe Anforderungen gestellt als an die erste Membran, die in der organischen Phase eingesetzt wird. Deswegen können für die zweite Membran gängige Membranmaterialien wie beispielsweise Polyamide, aromatische Polyamide, Polysulfone, Polyethersulfone, hydropho- 10 bierte Polyethersulfone, sulfonierte Polyethersulfone, Celluloseacetat, Polypiperazin und Polyvinylidenfluorid verwendet werden.

Gegenstand der Erfindung ist mithin ein Verfahren zur Abtrennung eines homogenen Katalysatorsystems aus einem Reaktionsgemisch, welches zumindest eine organische und zumindest eine wässrige Phase umfasst, bei welchem das Reaktionsgemisch zunächst einer Phasentrennung 15 unterzogen wird, bei welcher die organische Phase von der wässrigen Phase getrennt wird, und bei welchem die organische Phase anschließend an einer zumindest eine trennaktive Schicht umfassenden Membran dergestalt getrennt wird, dass das in der organischen Phase enthaltene homogene Katalysatorsystem zumindest teilweise im Retentat der Membran angereichert wird, wobei das Reaktionsgemisch zumindest teilweise epoxidierte Fettsäurealkylester enthält, und 20 wobei die trennaktive Schicht der Membran vernetzte Siliconacrylate und/oder Polydimethylsiloxan (PDMS) und/oder Polyimid umfasst.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Membranen bestehen nicht zwangsläufig ausschließlich aus den oben genannten trennaktiven Materialien, sie können auch noch weitere Materialien aufweisen. Insbesondere können die Membranen Stütz- oder Trägermaterialien aufweisen, auf denen die 25 trennaktiven Schichten aufgebracht sind. Man spricht in einem solchen Fall von einer Verbund- oder Kompositmembran. Bei solchen Verbundmembranen liegt neben dem eigentlichen trennaktiven Material also noch ein Stützmaterial vor. Entsprechende Stützmaterialien offenbart zum Beispiel EP 0 781 116 A1.

Kommerziell erhältliche Membranen, die für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden 30 können, sind die unter der Typenbezeichnung MPF beziehungsweise SELRO erhältlichen Produkte der Firma Koch Membrane Systems, Inc., die Produkte der Firma Solsep B.V., die Produkte der Typenbezeichnung STARMEM von Grace/UOP, die Produkte der Typenbezeichnung PuraMem® und DuraMem® von Evonik MET Ltd., die Produkte der Typenbezeichnung NANO-PRO von AMS Technologies Ltd. sowie die von der GMT Membrantechnik GmbH erhältlichen Membranen mit der 35 Typenbezeichnung oNF-1, oNF-2 und NC-1.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, homogene Katalysatoren zur Epoxidierung von Fettsäurealkylestern, nach erfolgreicher Epoxidierung direkt aus den einzelnen Phasen des

Reaktionsgemisches zurückzugewinnen. Dies ermöglicht eine besonders wirtschaftliche Reaktionsführung, da der zurückgewonnene Katalysator für weitere Epoxidierungsreaktionen erneut eingesetzt werden kann. Dementsprechend wird das Retetant der Membran(en) in die Reaktion zurückgeführt.

- 5 Das Reaktionsgemisch besteht aus zwei nicht oder schwer mischbaren flüssigen Phasen. Eine der Phasen enthält im Wesentlichen Wasser. Sie wird deswegen als wässrige Phase bezeichnet. Neben Wasser kann die wässrige Phase Wasserstoffperoxid, Katalysator, Phasentransferreagenz und Spuren des Fettsäurealkylesters, des epoxidierten Fettsäurealkylesters sowie dessen Folgeprodukt wie z.B. Dirole enthalten. Die andere Phase enthält typischerweise im Wesentlichen epoxidierte Fettsäurealkylester als Reaktionsprodukt der Epoxidierung. Daneben kann diese das Reaktionsgemisch die als Edukt eingesetzten unmodifizierten Fettsäurealkylester sowie den Katalysator und das Phasentransferreagenz enthalten. Da diese Phase überwiegend organische Substanzen enthält, wird sie als organische Phase bezeichnet.
- 10
- 15 Unter dem Begriff Fettsäurealkylester werden im Rahmen dieser Erfindung deshalb sowohl die als Edukt eingesetzten Fettsäurealkylester als die als Produkt erhaltenen epoxidierten Fettsäurealkylester zusammengefasst.

- Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt insbesondere die Rückgewinnung von homogenen Katalysatoren aus Reaktionsgemischen, die mindestens 10 Gewichts-% Fettsäurealkylester bezogen auf das Gesamtgewicht des Reaktionsgemisches enthalten, besonders bevorzugt mindestens 20 Gewichts-%, insbesondere mindestens 50 Gewichts-%. Das Gesamtgewicht ist dabei die Summe der Masse der wässrigen Phase und der organischen Phase.
- 20

- Bei den Fettsäurealkylestern handelt es sich bevorzugt um Ester von gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen und Alkoholen mit 1 bis 13 Kohlenstoffatomen. Bei den Alkoholen handelt es sich bevorzugt um einwertige Alkohole. Die Fettsäure umfasst bevorzugt 8 bis 20 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt 12 bis 18, insbesondere 16 bis 18. Gemische von Fettsäuremethylestern dieser Art werden beispielsweise aus pflanzlichen oder tierischen Fetten, beispielsweise aus Rapsöl, gewonnen und eignen sich besonders als Edukt für die Epoxidierung.
- 25

- Die Alkoholgruppe umfasst bevorzugt 1 bis 10 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt handelt es sich bei der Alkoholgruppe um Methanol, Ethanol, Isononanol, 2-Pentylheptanol und 1-Pentanol.
- 30

- Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die Abtrennung von homogenen Epoxidierungskatalysatorsystemen wie sie aus dem Stand der Technik bekannt sind. Üblicherweise handelt es sich hierbei um Übergangsmetallkatalysatoren, insbesondere um Wolfram-, Molybdän- oder Vanadiumhaltige Katalysatoren, wie sie beispielsweise in WO 00/44704 (A1) oder DE 30 27 349 A1 beschrieben sind.
- 35

Das Katalysatorsystem umfasst üblicherweise ein Derivat von Wolfram, Molybdän und/oder Vanadium. Als Derivate kommt vor allem ein Oxid, ein gemischtes Oxid, eine sauerstoffhaltige Säure, ein Salz einer sauerstoffhaltigen Säure, ein Carbonylderivat, ein Sulfid, ein Chlorid, ein Oxichlorid oder ein Stearat der Elemente Wolfram, Molybdän und/oder Vanadium in Betracht.

- 5 Geeignete Derivate sind beispielsweise die Metallcarbonyle $W(CO)_6$ oder $Mo(CO)_6$, die Oxide MoO_2 , MoO_5 , Mo_2O_3 , MoO_3 , WO_2 , W_2O_5 , WO_3 , VO_2 , V_2O_3 , oder V_2O_5 , die Sulfide WS_2 oder WS_3 . Weitere Beispiele sind die Sauerstoffsäuren H_2WO_4 und H_2MoO_4 bzw. deren Alkali- oder Erdalkalisalze. Beispielsweise umfassen bekannte Epoxidierungskatalysatoren Wolframat oder Molybdat, insbesondere Natriumwolframat, Na_2WO_4 , oder Natriummolybdat, Na_2MoO_4 .
- 10 Diese Verbindungen werden meist in situ in die katalytisch aktive Verbindung umgewandelt. Dies erfolgt bevorzugt durch Umsetzung mit einem Derivat von Phosphor und/oder Arsen. Besonders eignet sich hierfür ein Oxid, eine Sauerstoffsäure, ein Salz einer Sauerstoffsäure, ein Sulfid, ein Chlorid, ein Oxychlorid oder ein Fluorid von Phosphor und/oder Arsen.

- Bevorzugt umfasst der Katalysator deshalb eine katalytisch aktive Verbindung, die durch Umsetzung eines Derivats von Wolfram, Molybdän oder Vanadium mit einem Derivat von Phosphor oder Arsen erhalten wird. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die katalytisch aktive Übergangsmetallverbindung in situ durch Umsetzung von Natriumwolframat mit Phosphorsäure gebildet.
- 15

- Die beschriebenen Katalysatoren umfassen häufig ein Phasentransferreagenz, mit dessen Hilfe der an sich wasserlösliche Katalysator in die organische Fettsäurealkylesterphase überführt werden kann.
- 20

- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst der Katalysator demnach ein Derivat von Wolfram, Molybdän oder Vanadium in Verbindung mit einem Phasentransferreagenz.
- 25 Als Phasentransferreagenz eignen sich hierbei insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen, wie sie beispielsweise in DE 30 27 349 A1 beschrieben sind. Als quartäre Ammoniumverbindungen werden im Rahmen dieser Erfindung organische Ammoniumverbindungen bezeichnet, bei denen alle vier Valenzen des Stickstoffatoms organisch gebunden sind. Darunter fallen insbesondere Verbindungen der Summenformel $NR_4^+X^-$, bei dem alle vier R organische Reste sind, Immin-
- 30 Verbindungen der Formel $R=NR_2^+X^-$, als auch N-alkylierte Heteroaromaten, wobei X^- jeweils das zugehörige Anion ist.

Ein Beispiel für ein geeignetes Phasentransferreagenz ist das unter dem Namen Aliquat 336 erhältliche Tricaprylylmethylammoniumchlorid.

- Als besonders geeignete Phasentransferreagenzien für die Durchführung von Epoxidierungsreaktionen haben sich sogenannte Esterquats erwiesen. Mit dem Begriff Esterquat werden im Rahmen
- 35

dieser Erfindung quartäre Ammoniumverbindungen bezeichnet, die mindestens eine Carbonsäureestergruppe aufweisen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst das Katalysatorsystem als quartäre Ammoniumverbindung deshalb ein Esterquat der Formel (I)



wobei die Substituenten R unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene Alkyl- oder Alkoholgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen und mindestens einer der Substituenten R eine Alkoholgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt, die mit einer gesättigten oder ungesättigten Fettsäure mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen verestert ist, und wobei X⁻ für ein Gegenanion steht. Die ungesättigten Fettsäuren können einfach oder mehrfach ungesättigt sein. Besonders bevorzugt sind dabei gesättigte oder ungesättigte Fettsäuren mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, am meisten bevorzugt 16 bis 18.

10

Bevorzugte Gegenanionen X⁻ sind beispielsweise Chlorid, Cl⁻, und Methylsulfat, CH₃SO₄⁻.

Die Substituenten R gemäß Formel (I) stellen unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene Alkyl- oder Alkoholgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen dar, wobei mindestens einer der Substituenten R eine veresterte Alkoholgruppe darstellt. Bevorzugt handelt es sich bei den Alkoholgruppen um einwertige Alkohole. Geeignete Alkylgruppen sind insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl und tert-Butyl. Geeignete Alkohole sind insbesondere sämtliche monohydroxylierte Derivate dieser Alkylgruppen, insbesondere Hydroxymethyl, 1-Hydroxyethyl, 2-Hydroxyethyl, 1-Hydroxypropyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 1-Hydroxy-1-methyl-ethyl, 2-Hydroxy-1-methyl-ethyl, 1-Hydroxybutyl, 2-Hydroxybutyl, 3-Hydroxybutyl, 4-Hydroxybutyl, 1-Hydroxy-1-methyl-propyl, 2-Hydroxy-1-methyl-propyl, 3-Hydroxy-1-methyl-propyl, 1-Hydroxymethyl-propyl und 1-Hydroxymethyl-1-methyl-ethyl.

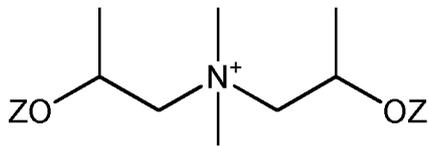
15

20

Als besonders geeignet haben sich dabei Ester einer quartären Alkanolaminverbindung gemäß den Formeln Formeln (II) oder (III)

25





(III)

mit Z gleich einer oder mehreren, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen erwiesen, wobei X⁻ für ein Gegenanion steht. Besonders bevorzugt sind dabei gesättigte oder ungesättigte Fettsäuren mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, am meisten bevorzugt 16 bis 18.

Die beschriebenen Esterquats können hergestellt werden, indem die entsprechenden tertiären Alkanolamine, z.B. N-Methyldiisopropanolamin oder Triethanolamin, mit einer geeigneten Fettsäure verestert und anschließend mit einem geeigneten Alkylierungsmittel, z.B. Dimethylsulfat oder Diethylsulfat oder Methylchlorid, zu den quarternären Alkanolaminverbindungen umgesetzt werden.

Die Esterquats der Formeln (I) bis (III) liegen in der Regel als Mischungen verschiedener Ester vor, wobei sowohl die Fettsäuregruppe als auch die Anzahl der veresterten Fettsäuregruppen pro Alkanolaminverbindung variieren können. Esterquats werden deshalb anhand ihres Veresterungsgrades charakterisiert. Dies ist die mittlere Anzahl von veresterten Fettsäuren pro Alkanolaminverbindung. Bevorzugt liegt der Veresterungsgrad im Bereich von 1 bis 2,0 besonders bevorzugt von 1,2 bis 2,0 am meisten bevorzugt von 1,5 bis 1,95. Für die Synthese eines Esterquats mit einem gewünschten Veresterungsgrad wird die Alkanolaminverbindung mit einer dem Veresterungsgrad entsprechender Stoffmenge an Fettsäure umgesetzt. Die Umsetzung der Veresterung wird anhand der Säurezahl überprüft. Bei Säurezahl kleiner als 5 mg KOH pro g Substanz ist die Umsetzung hinreichend vollständig.

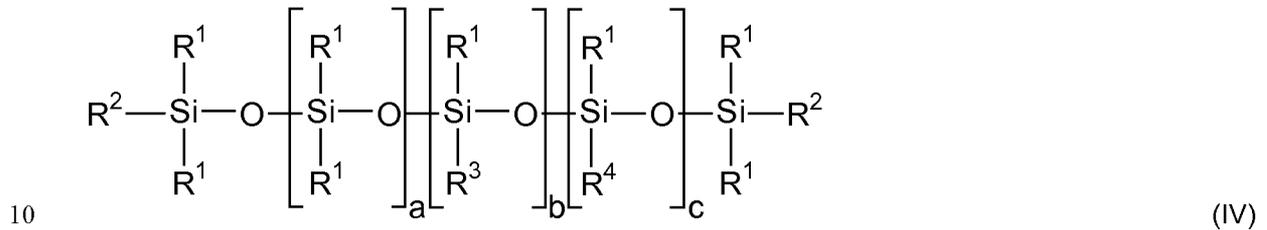
Bevorzugt wird eine Kompositmembran zur Abtrennung des Katalysators genutzt. Eine Kompositmembran umfasst ein Stützmaterial und ein darauf aufgebrachtes Membranmaterial als trennaktive Schicht. Das Stützmaterial unterscheidet sich mithin von dem trennaktiven Material. Es hat sich gezeigt, dass Kompositmembranen, die ein poröses Trägermaterial und eine durch Vernetzung von Siliconacrylaten oder Polydimethylsiloxanen oder Polyimid hergestellte Schicht umfassen, sowohl äußerst beständig gegenüber dem beschriebenen Reaktionsgemisch sind, als auch zu einer hohen Ausbeute an rückgewonnenem Katalysator führen. Insbesondere eignen sich die beschriebenen Kompositmembranen zur Rückgewinnung von Katalysatoren, die ein Derivat von Wolfram, Molybdän oder Vanadium sowie die beschriebenen Esterquats als Phasentransferreagenz umfassen.

Die Wirkung der Kompositmembran beruht dabei vermutlich darauf, dass der Transport des Katalysators durch die Membran stärker gehindert wird als die restlichen Bestandteile des Reaktionsgemisches, insbesondere die Fettsäurealkylester treten schneller als der Katalysator durch die Membran. Eine besondere Rolle kommt hierbei der auf vernetzten Siliconacrylaten oder Poly-

dimethylsiloxanen oder Polyimid basierenden Schicht zu, die vermutlich maßgeblich für die Beeinflussung des Diffusionsverhaltens ist und deshalb auch als trennaktive Schicht bezeichnet wird. Das Stützmaterial wird bei der Trennwirkung nur eine untergeordnete Rolle spielen, seine grundsätzliche Beteiligung an der Lösung der Trennaufgabe kann aber nicht ausgeschlossen werden; 5 dafür sind die Vorgänge an einer Membran zu komplex.

Geeignete Kompositmembranen und deren Herstellung sind beispielsweise in DE19507584, EP1741481 und WO 2011/067054 A1 beschrieben.

Besonders geeignete Membranen sind dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Siliconacrylaten um Verbindungen der Formel IV handelt



10

wobei

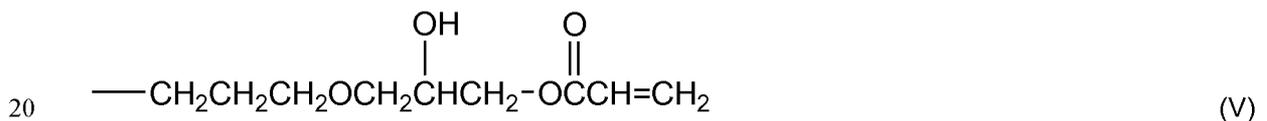
a = 1 bis 500, b = 1 bis 25 und c = 0 bis 20 ist,

die Substituenten R¹ unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene Alkyl- oder Arylgruppen mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen darstellen, die gegebenenfalls mindestens eine Ether-, Ester-,

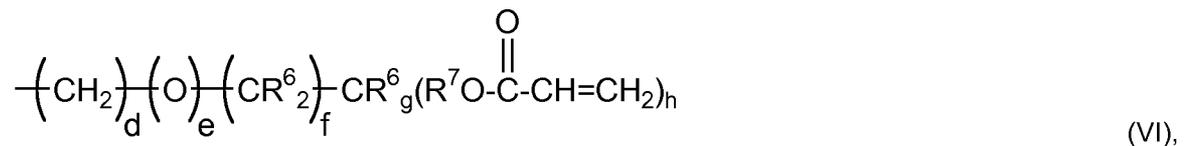
15 Epoxy- und/oder Hydroxygruppe tragen können,

die Substituenten R² unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe R¹, R³ und R⁴ darstellen,

die Substituenten R³ unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene Acrylatgruppen der Formeln V oder VI darstellen



20



25

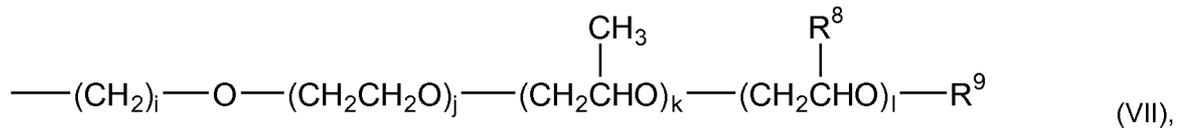
wobei d = 0 bis 12, e = 0 bis 1, f = 0 bis 12, g = 0 bis 2, h = 1 bis 3 und g + h = 3 ist,

die Substituenten R⁶ unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene Alkyl- oder Arylgruppen mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoff darstellen,

die Gruppen R⁷ gleiche oder verschiedene zweibindige Kohlenwasserstoffreste, bevorzugt -CR⁶₂, insbesondere CH₂, darstellen,

die Substituenten R⁴ unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene Polyethergruppen der

Formel (VII) darstellen



wobei $i = 0$ bis 12, $j = 0$ bis 50, $k = 0$ bis 50 und $l = 0$ bis 50 ist,

5 die Substituenten R^8 gleiche oder verschiedene Alkyl- oder Arylgruppen mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen darstellen, und

R^9 eine Alkyl-, Aryl- oder Acylgruppe mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoff darstellt.

Die verschiedenen Monomere der in den Formeln angegebenen Bausteine (Siloxanketten bzw. Polyoxyalkylketten) können untereinander blockweise aufgebaut sein mit einer beliebigen Anzahl an Blöcken und einer beliebigen Sequenz oder einer statistischen Verteilung unterliegen. Die 10 in den Formeln angegebenen Indizes sind als statistische Mittelwerte zu betrachten.

Besonders bevorzugt wird das trennaktive Membranmaterial durch Vernetzung von Siliconacrylaten der Formel IV in mehreren Schichten aufgebaut.

Eine solche Siliconacrylat-Membran ist aus WO 2011/067054A1 bekannt.

15 Ein besonders vorteilhafte Familie von Membranen lässt sich herstellen, wenn die Herstellung durch Aushärtung einer Mischung verschiedener Siliconacrylate erfolgt. Durch die Wahl der Mischung lassen sich die Eigenschaften Trenngrenze, Vernetzungsgrad und Hydrophilie nahezu stufenlose in bisher nicht gekannten Bereichen einstellen.

Vorteilhafterweise weist die trennaktive Schicht selbst ein oder mehrere Schichten auf, welche 20 durch Aushärtung einer Mischung verschiedener Siliconacrylate hergestellt wurden. Besonders vorteilhaft sind Mischungen bestehend aus zumindest folgenden Komponenten:

a) ein oder mehrere Siliconacrylate mit einem Siliziumgehalt von mehr als 29 Gewichts-%, bevorzugt ein oder mehrere Siliconacrylate der Formel IV mit einem Siliziumgehalt von mehr als 29 Gewichts-%, insbesondere ein oder mehrere Siliconacrylate der Formel IV mit 25 $b=c=0$ und einem Siliziumgehalt von mehr als 29 Gewichts-%, und

b) ein oder mehrere Siliconacrylate mit einem Siliziumgehalt von weniger als 27,5 Gewichts-%, bevorzugt ein oder mehrere Siliconacrylate der Formel IV mit einem Siliziumgehalt von weniger als 27,5 Gewichts-%, insbesondere ein oder mehrere Siliconacrylate der Formel IV mit $c>3$ und einem Siliziumgehalt von weniger als 27,5 Gewichts-%,

30 wobei für die Komponente a) gilt, dass $a = 25$ bis 500, bevorzugt 25 bis 300, insbesondere 30-200 ist, $b = 0$ bis 15, bevorzugt 0 bis 8, insbesondere 0 ist und $c = 0$ bis 20, bevorzugt 0 bis 10, insbesondere 0 ist, mit der Maßgabe, dass bei $b = 0$ $R^2 = R^3$ ist; und wobei für die Komponente b) gilt,

dass $a = 1$ bis 24, bevorzugt 5 bis 20, besonders bevorzugt 10 bis 20 und insbesondere 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, oder 17 ist, $b = 0$ bis 25, bevorzugt 3 bis 10, besonders bevorzugt 3, 4, 5, 6, 7 oder 8 ist und $c = 0$ bis 20, bevorzugt 0 bis 10, besonders bevorzugt 0, 1, 2, 3 oder 4 ist, mit der Maßgabe, dass bei $b = 0$ $R^2 = R^3$ ist.

- 5 Die Komponenten a) und b) liegen bevorzugt in einem Massenverhältnis von 10 zu 1 bis 1 zu 10 vor, insbesondere im Verhältnis 2 zu 8 bis 8 zu 2.

Verschiedene Siliconacrylate können durch ihren Siliziumanteil charakterisiert werden. Dieser ist umso kleiner, je mehr organische Substituenten an das Siloxangerüst gebunden sind und je länger diese Substituenten sind. Wird zur Beschichtung der Kompositmembran die oben beschriebenen
10 Mischung der Komponenten a) und b) eingesetzt, so werden als Komponente a) bevorzugt Siliconacrylate mit einem Siliziumgehalt von > 29 Gewichts-% und als Komponente b) bevorzugt Siliconacrylate mit einem Siliziumgehalt von $< 27,5$ Gewichts-% eingesetzt.

Die Siliconacrylate der Formel IV können durch Aushärtung mit einem Photoinitiator durch elektromagnetische Strahlung mit einer Wellenlänge von < 800 nm und/oder Elektronenstrahlen erhalten
15 werden. Insbesondere erfolgt die Aushärtung durch UV-Strahlung bei einer Wellenlänge von < 400 nm.

Als Trägermembran eignen sich generell lösungsmittelbeständige poröse dreidimensionale Strukturen, wie z.B. Gewebevliese, Mikro- oder Ultrafiltrationsmembranen, oder Separatoren, wie z.B. Batterieseparatoren wie Separion® (Marke der Evonik Degussa GmbH) oder Solupor.

- 20 Besonders geeignete Trägermembranen bestehen aus Polyacrylnitril, Polyimid, Polyetheretherketon, Polyvinylidenfluorid, Polyamid, Polyamidimid, Polyethersulfon, Polybenzimidazol, sulfoniertes Polyetherketon, Polyethylen, Polypropylen oder Mischungen der genannten Materialien.

Als besonders geeignet haben sich Polyimidträgermembranen und Polyacrylnitrilträgermembranen erwiesen. Mithin wird bevorzugt eines der beiden Materialien als Trägermaterial innerhalb der
25 Membran eingesetzt.

Die erfindungsgemäß einzusetzende Membran kann anhand einer Trennkurve charakterisiert werden. Sie wird im Rahmen dieser Erfindung anhand der Filtration in einem Modellsystem von in Toluol gelösten Polystyrololigomeren mit definierter Molekülmasse bei einer Temperatur von 30°C und einer transmembranen Druckdifferenz von 30 bar bestimmt. Mit diesem Modellsystem erzeugte
30 Trennkurven dienen als Anhaltspunkt für die Membranauswahl. Aufgrund der unterschiedlichen Wechselwirkungen des realen Systems mit der Membran gegenüber dem Modellsystem werden die im Modellsystem bestimmten Trenngrenzen im realen System in der Regel nur mit einer gewissen Abweichung wiedergefunden.

Besonders bevorzugt weist die erfindungsgemäß einzusetzende Membran einen Verlauf der Trenngrenze für Molekulargewichte von mehr als 1000g/mol oberhalb von 97% Rückhalt und für Molekulargewichte von weniger als 300g/mol unterhalb von 80% Rückhalt.

Die Trenngrenze einer besonders geeigneten Membran ist in Figur 1 graphisch dargestellt. Dabei wurde die Trenngrenze in etablierter Weise mit Polystyrol in Toluol bei einer Trenntemperatur von 30°C und einem Transmembrandruck von 30 bar ermittelt.

Die erfindungsgemäße Filtration des Reaktionsgemisches ist in der Regel ein druckgetriebener Prozess. Das bedeutet, dass entlang der Membran eine Druckdifferenz (transmembrane Druckdifferenz, auch „Transmembrandruck“ genannt) angelegt wird, um den Durchtritt des Reaktionsgemisches durch die Membran zu forcieren. Bevorzugt beträgt der Transmembrandruck 5 bis 80 bar, besonders bevorzugt 10 bis 60 bar, insbesondere 30 bis 40 bar.

Die Temperatur während der Filtration kann in Abhängigkeit von der Temperaturstabilität der Membran und der Reaktionsmischung angepasst werden. Es ist von Vorteil, die Temperatur so hoch wie möglich zu wählen, um die Viskosität der Reaktionsmischung zu reduzieren und somit die Filtration zu beschleunigen. Bevorzugt wird die Filtration bei einer Temperatur von 25 bis 160 °C durchgeführt, besonders bevorzugt 40 bis 110 °C, insbesondere 60 bis 90°C.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das Katalysatorsystem im Retentat angereichert. Unter „Retentat“ versteht der Membrantechniker den Abfluss von der Membran, der vor der Membran abgezogen wird. Das Material, welches die Membran überwindet, wird „Permeat“ genannt und hinter der Membran abgezogen. Die Menge an zurückgehaltenem Katalysator kann dabei anhand der Menge an zurückgehaltenem Übergangsmetall nachgewiesen werden. Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt es insbesondere, mehr als 50 % des Übergangsmetalls, bezogen auf die Gesamtmenge an Übergangsmetall im Reaktionsgemisch vor der Filtration, im Retentat zurückzuhalten. Bevorzugt werden mehr als 70 % des Übergangsmetalls zurückgehalten, besonders bevorzugt mehr als 90 %. Falls ein Phasentransferreagenz eingesetzt wird, wird dieses in der Regel einen anderen Rückhalt erzielen als das Übergangsmetall. Dennoch wird es im Retentat angereichert. Deswegen wird das gesamte Katalysatorsystem zumindest teilweise im Retentat angereichert. Das Übergangsmetall kann durch ICP-MS (Massenspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma) oder RFA (Röntgenfluoreszenzanalyse) nachgewiesen werden.

In einer Ausführungsform des Verfahrens findet die Filtration in einer speziellen Trennvorrichtung statt, welche die erfindungsgemäße Kompositmembran umfasst. Dabei ist die Trennvorrichtung nicht Teil des Reaktors, in dem die Epoxidierungsreaktion durchgeführt wird. Das zu trennende Reaktionsgemisch kann entweder als Ganzes aus dem Epoxidierungsreaktor entnommen und der Trennvorrichtung zugeführt werden, oder es kann kontinuierlich ein Teil des Reaktionsgemisches dem Epoxidierungsreaktor entnommen und der Trennvorrichtung zugeführt werden. Letztere Variante ist insbesondere von Vorteil, wenn die Epoxidierungsreaktion in einem kontinuierlichen

Prozess durchgeführt wird. Es ist weiterhin von Vorteil, wenn das bei der Filtration gewonnene Retentat wieder dem Epoxidierungsreaktor zugeführt wird.

In einer alternativen Ausführungsform ist die Kompositmembran Teil des Epoxidierungsreaktors. Beispielsweise können die Wände des Epoxidierungsreaktors zumindest teilweise aus der Kompositmembran gefertigt sein oder die Membran ist auf eine andere Weise direkt im Reaktionsraum untergebracht. Auf diese Weise können Epoxidierung und Filtration gleichzeitig stattfinden, so dass das vom Katalysator befreite Reaktionsgemisch enthaltend eine Mischung aus Reaktionsprodukt und Edukt kontinuierlich abgeführt werden kann. Eine entsprechende Vorrichtung zur Epoxidierung von Fettsäurealkylestern mit Wasserstoffperoxid umfassend einen Reaktor zur Durchführung der Reaktion, dessen Wände zumindest teilweise mit einer trennaktiven Schicht aus vernetzten Siliconacrylate und/oder Polydimethylsiloxan (PDMS) versehen sind, ist daher ebenfalls erfindungsgegenständlich.

Ebenso erfindungsgegenständlich ist die Verwendung einer solchen Vorrichtung zur gleichzeitigen Durchführung einer Epoxidierung von Fettsäurealkylestern mit der entsprechenden Katalysatorabtrennung an der in die Wand integrierten Membran.

Beispiel 1

In einem ersten Schritt wurde eine Katalysatorlösung angesetzt. Hierzu wurden 19,6 g Natriumwolframat-Dihydrat, 6,53 g 85%ige Phosphorsäure sowie 422,1 g 3%ige Wasserstoffperoxidlösung eingewogen. Der pH-Wert der Lösung wurde mit 20%iger Schwefelsäure auf einen Wert von 2 eingestellt. Die Lösung wurde bei 21°C für 20 Stunden gerührt.

Im nächsten Schritt wurde die Katalysatorlösung mit 208 g Wasser, 1500 g eFAME (epoxidierte Fettsäurealkylester) und 34,7 g Esterquat (Rewoquat CR3099, Di-Oleic Acidyl-Isopropylester Dimethylammonium Methosulfate) vermischt und bei 80°C für 2 Stunden bei einer Drehzahl von 600 U/min gerührt. Danach wurde die Drehzahl auf 60 U/min reduziert damit sich die organische und die wässrige Phase trennen können. Die beiden Phasen wurden von einander getrennt und für die beiden folgenden Membranfiltrationsversuchen genutzt.

Chowdhury et al. nutzen für ihre Versuche kommerziell nicht verfügbare Al₂O₃ Membranen mit Porenradien von 2,3 nm und 4,3 nm bzw. Porendurchmessern von 4,6 nm und 8,6 nm. Für das Beispiel 1 wurde deswegen kommerziell verfügbare TiO₂ – Membran mit einem besonders engen Porendurchmesser von 0,9 nm genutzt, um die maximale Leistungsfähigkeit von keramischen Membranen zu verdeutlichen.

20

Erste Membranfiltration (organische Phase und 0,9 nm TiO₂ Membran):

Die organische Phase wurde bei 80°C, einer transmembranen Druckdifferenz von 44 bar und einer Überströmung von 200 L/h über die getestete keramische Membranen geführt.

25

Getestet wurde eine TiO₂ Monokanalmembran des Typs Innopor® nano mit einer mittleren Porengröße von 0,9nm, einer Trenngrenze von 450 Da und einer offenen Porosität von 0,3 bis 0,4 der Firma Innopor GmbH. Bei einer Kanallänge von 500mm und einem Innendurchmesser von 7 mm ergibt sich eine aktive Membranfläche von ca. 100 cm².

30

Nach einer Versuchsdauer von 52 Stunden ergab sich ein äußerst geringer Permeatfluss von lediglich 0,08 kg/(m²h). Nach einer Versuchsdauer von 117 Stunden war die Probenmenge weiterhin zu gering, um eine verlässliche Analyse durchzuführen. Eine technische Umsetzung ist aufgrund der extrem geringen Permeatleistung nicht möglich.

35

Zweite Membranfiltration (wässrige Phase und 0,9 nm TiO₂ Membran):

Die wässrige Phase wurde bei 33°C, einer transmembranen Druckdifferenz von 3 bar und einer Überströmung von 200 L/h über die getestete keramische Membranen geführt.

40

Getestet wurde eine TiO₂ Monokanalmembran des Typs Innopor® nano mit einer mittleren Porengröße von 0,9 nm, einer Trenngrenze von 450 Da und einer offenen Porosität von 0,3 bis 0,4 der Firma Innopor GmbH. Bei einer Kanallänge von 500 mm und einem Innendurchmesser von 7 mm ergibt sich eine aktive Membranfläche von ca. 100 cm².

5

Nach einer Versuchsdauer von 2,6 Stunden ergab sich ein Permeatfluss von 5,8 kg/(m²h). Über Proben von Retentat und Permeat wurde eine Elementaranalyse auf Wolfram und Stickstoff durchgeführt. Es wurde ein Wolfram-Membranrückhalt von 11,8% und ein Stickstoff-Membranrückhalt von 8,0% ermittelt. Sowohl der Wolfram- als auch der Stickstoffrückhalt sind zu gering für eine

10 technisch relevante Abtrennung.

Beispiel 2

Für die Durchführung weiterer Membranversuche wurde eine organische und eine wässrige Phase wie in Beispiel 1 erzeugt.

5

Erste Membranfiltration (organische Phase und PuraMem® S600):

Die organische Phase wurde bei 70°C, einer transmembranen Druckdifferenz von 32 bar und einer Überströmung von 140 L/h über die getestete polymere Flachmembranen geführt.

10

Getestet wurde eine Polymermembran vom Typ PuraMem® S600 von Evonik MET Ltd. mit einer aktiven Membranfläche von ca. 80 cm². Es handelt sich dabei um eine Silicon-beschichtete Polyimid-Membran.

15

Nach einer Versuchsdauer von 25 Stunden ergab sich ein Permeatfluss von 4,2 kg/(m²h). Über Proben von Retentat und Permeat wurde ein sehr hoher Wolfram-Membranrückhalt von 99,8% und ein Stickstoff-Membranrückhalt von 95,0% ermittelt.

Zweite Membranfiltration (wässrige Phase und Desal 5DK):

20

Die wässrige Phase wurde bei 21°C, einer transmembranen Druckdifferenz von 30 bar und einer Überströmung von 140 L/h über die getestete Membranen geführt.

25

Getestet wurde eine Polymermembran vom Typ Desal 5DK von GE Osmonics mit einer aktiven Membranfläche von ca. 80 cm².

30

Nach einer Versuchsdauer von 2,5 Stunden ergab sich ein Permeatfluss von 44 kg/(m²h). Über Proben von Retentat und Permeat wurde ein Wolfram-Membranrückhalt von 61,3% und ein Stickstoff-Membranrückhalt von 51,9% ermittelt.

35

Tabelle A fasst die Ergebnisse der Beispiele 1 und 2 zusammen. Zusammenfassend sind keramische Membranen zur Katalysatorabtrennung aus eFAME (=epoxidiertem Fettsäuremetyler) oder anderen epoxidierten Fettsäuren sowohl in der organischen als auch in der wässrigen Phase weniger gut geeignet als polymere Membranen. Aufgrund ihrer Hydrophilie weisen keramische Membranen mit den benötigten kleinen Porendurchmesser von weniger als 5 nm für eFAME und andere epoxidierte Fettsäuren deutlich geringere Permeatflüsse als organophile oder hydrophobe polymere Membranen auf. Diese Hydrophilie ermöglicht für keramische Membranen in der wässrigen Phase sehr hohe Permeatflüsse, jedoch sind die Rückhalte selbst bei einem Porendurchmesser von 0,9nm schlechter als bei einer Polymermembran wie der Desal 5DK.

40

Membran				Analytik				Rückhalt	
Typ	Temperatur	Druck	Fluss	W-Gehalt Ret.	N-Gehalt Ret.	W-Gehalt Perm.	N-Gehalt Perm.	Wolfram	Stickstoff
[-]	[°C]	[bar]	[kg/(m ² h)]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[%]	[%]
TiO ₂ 0,9nm	80	44	0,05	6700	310	220	56	-	-
TiO ₂ 0,9nm	33	3	60	760	100	670	92	11,8	8,0
PuraMem(R)S600	70	32	4,1	4500	360	9	18	99,8	95,0
Desal 5DK	21	30	44	310	160	120	77	61,3	51,9

Tabelle A: Übersicht der Ergebnisse Beispiele 1 und 2

5

Beispiel 3 (Versuch mit eINTA 73% und S600)

In diesem erfindungsgemäßen Beispiel wurde eINTA (=epoxidiertem Fettsäurenonylester) mit einem Epoxidierungsgrad von 73% eingesetzt.

10

Die organische Phase wurde bei 77°C, einer transmembranen Druckdifferenz von 30 bar und einer Überströmung von 140 L/h über die getestete polymere Flachmembranen geführt und aufkonzentriert.

15

Getestet wurde eine Polymermembran vom Typ PuraMem S600® von Evonik MET Ltd. mit einer aktiven Membranfläche von ca. 80 cm². Dies ist eine Silicon-beschichtete Polyimid-Membran.

20

Die Gesamtmenge an Feed betrug 2617 g. Hieraus wurde während des Versuchs in einem ersten Aufkonzentrierungsschritt ein Retentat von 604 g mit einer Wolframkonzentration von 2,9 Gewichts-% und einer Stickstoffkonzentration von 2300 mg/kg erzeugt. Im Permeat von 2013 g wurde eine Wolframkonzentration von 33 mg/kg und eine Stickstoffkonzentration von 54 mg/kg bestimmt. Dies ergibt einen Membranrückhalt von 99,89% für Wolfram und 97,65% für Stickstoff. Der mittlere Permeafluss lag bei 1,7 kg/(m²h).

25

Das Permeat wurde für einen weiteren Filtrationsschritt erneut in die Anlage gegeben. Da sich noch Reste vom Konzentrat in der Anlage befanden liegt Wolframmenge in der Anlage nicht bei lediglich 0,066 g sondern bei 0,529 g. Aus dem vorgelegten Permeat von 1956 g wird 438 g Retentat und 1518 g Permeat erzeugt. Die Wolframkonzentration im Retentat des 2. Filtrationsschritts liegt bei 0,12 Gewichts-% und die Permeatkonzentration liegt bei 2 mg/kg und damit bei einem Membranrückhalt von 99,83% auf dem Niveau des 1. Trennschritts. Die Stickstoffkonzentrationen lagen bei 160 mg/kg im Retentat und bei 34 mg/kg im Permeat. Dies ist ein Membranrückhalt von 78,75%. Dieser liegt unter dem Stickstoffrückhalt des ersten Trennschritts. Vermutlich ist durch den ersten Trennschritt bereits eine Klassierung der Stickstoff enthaltenen Spezies erfolgt. Der mittlere Permeafluss lag bei 3,0 kg/(m²h).

35

Beispiel 4 (Versuch mit eINTA 59% und S600)

In diesem erfindungsgemäßen Beispiel wurde eINTA mit einem Epoxidierungsgrad von 50% verwendet.

5

Die organische Phase wurde bei 82°C, einer transmembranen Druckdifferenz von 30 bar und einer Überströmung von 140 L/h über die getestete polymere Flachmembranen geführt und aufkonzentriert.

10 Getestet wurde eine Polymermembran vom Typ PuraMem® S600 von Evonik MET Ltd. mit einer aktiven Membranfläche von ca. 80 cm². Dies ist eine Silicon-beschichtete Polyimid-Membran.

Die Gesamtmenge an Feed betrug 857g. Hieraus wurde während des Versuchs ein Retentat von 494 g mit einer Wolframkonzentration von 0,92 Gewichts-% und einer Stickstoffkonzentration von 15 630 mg/kg erzeugt. Im Permeat von 363g wurde eine Wolframkonzentration von 6 mg/kg und eine Stickstoffkonzentration von 40 mg/kg bestimmt. Dies ergibt in Übereinstimmung mit dem vorherigen Beispiel einen Membranrückhalt von 99,93% für Wolfram und 93,65% für Stickstoff. Der mittlere Permeafluss lag bei 1,9 kg/(m²h).

20 **Beispiel 5 (Versuch mit wässriger Phase)**

Für die Untersuchung der Membranabtrennung in der wässrigen Phase wurde ein Ansatz aus 1872 g VE-Wasser; 17,3 g H₃PO₄ 85%ig; 285,7 g H₂O₂ 35%ig; 150 g Wolframat; 175 g Rewoquat CR3099 (Di-Oleic Acidyl-Isopropylester Dimethylammonium Methosulfate) erstellt. Der Ansatz 25 wurde bei 50°C, einer transmembranen Druckdifferenz von 30 bar und einer Überströmung von 140 L/h über drei polymere Flachmembranen geführt und aufkonzentriert.

Getestet wurden Polymermembran vom Typ Desal 5DK von GE Osmonics, vom Typ SW30HR von DOW Filmtech und vom Typ N30F von Nadir. Alle drei Membranen wurden mit einer aktiven 30 Membranfläche von ca. 80 cm² eingesetzt. Die besten Resultate bezüglich Fluss und Rückhalt wurden mit der Desal 5DK erzielt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle B zusammengefasst.

	Membranrückhalt		Fluss kg/(m ² /h)
	Wolfram	Stickstoff	
5 DK	94,01%	81,63%	24,7
SW30HR	75,63%	74,56%	1,2
N30F	42,77%	17,88%	0,8

35 Tabelle B: Ergebnisse aus Beispiel 5

Beispiel 6 (Versuch mit eFAME und GMT ONF2)

Für die Durchführung des Versuchs wurde eine organische und eine wässrige Phasen wie in Beispiel 1 erzeugt.

5

Erste Membranfiltration (organische Phase und GMT ONF2)

Die organische Phase wurde bei 70°C, einer transmembranen Druckdifferenz von 29 bar und einer Überströmung von 140 L/h über die getestete polymere Flachmembranen geführt.

10

Getestet wurde eine Polymermembran mit einer PDMS basierten Trennschicht vom Typ ONF2 von GMT Membrantechnik GmbH mit einer aktiven Membranfläche von ca. 80 cm². Der Trägerschicht der Membran besteht aus Polyacrylnitril (PAN). Eine solche Membran ist in Journal of Membrane Science Volume 429, 15 February 2013, Pages 295–303 näher beschrieben.

15

Nach einer Versuchsdauer von 26 Stunden ergab sich ein Permeatfluss von 4,1 kg/(m²h). Über Proben von Retentat und Permeat wurde ein sehr hoher Wolfram-Membranrückhalt von 99,2% und ein Stickstoff-Membranrückhalt von 93,8% ermittelt.

Beispiel 7 (Versuch mit eFAME und Al₂O₃-Membran Typ Inopor nano)

Für die Durchführung des Versuchs wurde eine organische und eine wässrige Phase wie in Beispiel 1 erzeugt.

5

Anstelle der TiO₂-Membran mit einer Porengröße von 0.9 nm wurde eine Al₂O₃-Membran des Typs Inopor nano mit einer Porengröße von 5 nm eingesetzt.

Bei unterschiedlichen Temperaturen wurde die Al₂O₃-Membran mit der wässrigen bzw. organischen Phase beaufschlagt.

10

Die Ergebnisse sind in Tabelle C dargestellt:

Temperatur	Transmembran- druck	Phase	Membranrückhalt		Fluss kg/(m ² /h)
			Wolfram	Stickstoff	
80 °C	48 bar	organisch	100 %	90,75 %	0,816
75 °C	48 bar	organisch	100 %	88,4 %	0,144
68 °C	46 bar	wässrig	47,7%	16,0 %	50,6

15 Tabelle C: Ergebnisse aus Beispiel 7

Für die organische Phase ergeben sich mit dieser Membran gute Rückhalte, jedoch sehr geringe Flussraten im Vergleich zur erfindungsgemäßen Membran. Bei diesen Flussraten ist eine technische Anwendung nicht sinnvoll.

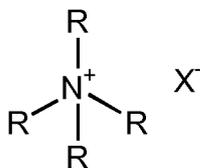
20

Für die wässrige Phase ist der Rückhalt von Wolfram geringer; von Stickstoff deutlich geringer als die erfindungsgemäße Membran. Vor dem Hintergrund, dass erfindungsgemäße Membranmaterialien gegenwärtig preisgünstiger sind als die hier getesteten keramischen Alternativen, sind die erfindungsgemäßen Membranen

25 aus wirtschaftlichen Gründen klar favorisiert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung eines homogenen Katalysatorsystems aus einem Reaktionsgemisch, welches zumindest eine organische und zumindest eine wässrige Phase umfasst, bei
5 welchem das Reaktionsgemisch zunächst einer Phasentrennung unterzogen wird, im Zuge derer die organische Phase von der wässrigen Phase getrennt wird, und bei welchem die organische Phase anschließend an einer zumindest eine trennaktive Schicht umfassenden Membran dergestalt getrennt wird, dass das in der organischen Phase enthaltene homogene Katalysatorsystem zumindest teilweise im Retentat der Membran angereichert wird,
10 dadurch gekennzeichnet,
dass das Reaktionsgemisch zumindest teilweise epoxidierte Fettsäurealkylester enthält, und dass die trennaktive Schicht der Membran vernetzte Siliconacrylate und/oder Polydimethylsiloxan (PDMS) und/oder Polyimid umfasst.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Phase die zumindest teilweise epoxidierten Fettsäurealkylester enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Phase Wasserstoffperoxid enthält.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Fettsäurealkylestern um Ester von gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren
20 mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen und Alkoholen mit 1 bis 13 Kohlenstoffatomen handelt.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Katalysatorsystem ein Derivat von Wolfram, Molybdän oder Vanadium in Verbindung mit einem Phasentransferreagenz umfasst.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Phasentransferreagenz eine quartäre Ammoniumverbindung ist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die quartäre Ammoniumverbindung ein Esterquat der Formel (I) ist

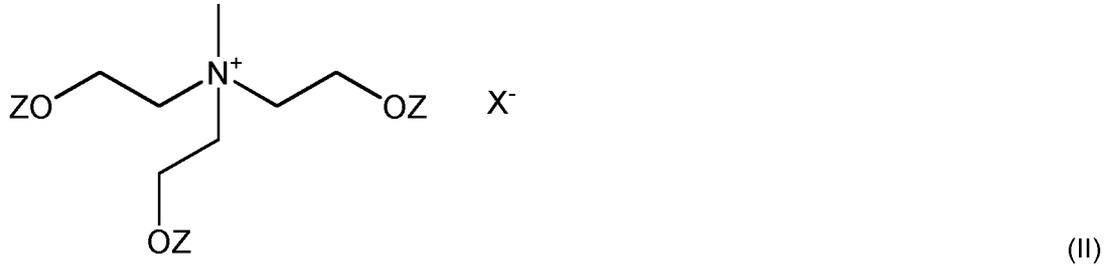


(I),

- 30 wobei die Substituenten R unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene Alkyl- oder Alkoholgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen und mindestens einer der Substituenten R eine Alkoholgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt, die mit einer gesättig-

ten oder ungesättigten Fettsäure mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen verestert ist, und wobei X⁻ für ein Gegenanion steht.

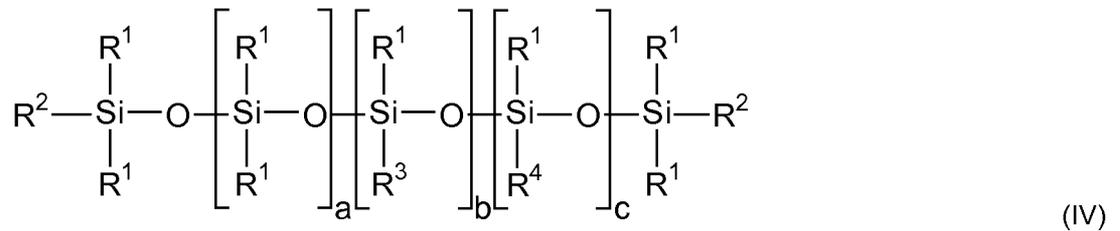
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die quartäre Ammoniumverbindung ein Ester einer quartären Alkanolaminverbindung gemäß den Formeln Formeln (II) oder (III)



10

mit Z gleich einer oder mehreren, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen erwiesen, wobei X⁻ für ein Gegenanion steht.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Siliconacrylaten um Verbindungen der Formel IV handelt



15

wobei

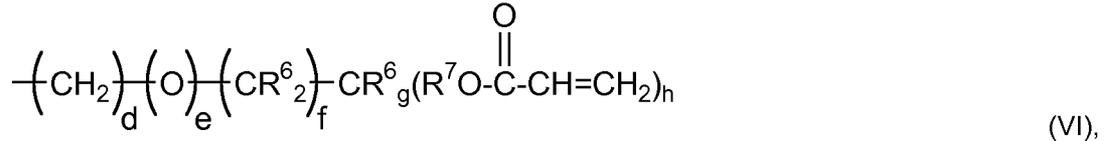
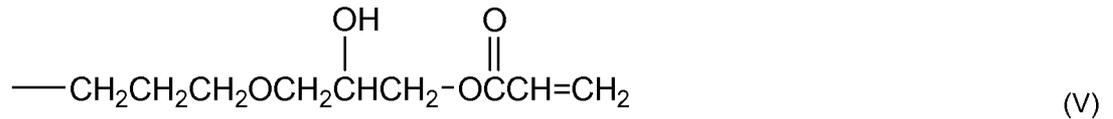
a = 1 bis 500, b = 1 bis 25 und c = 0 bis 20 ist,

die Substituenten R¹ unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene Alkyl- oder Arylgruppen mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen darstellen, die gegebenenfalls mindestens eine Ether-, Ester-, Epoxy- und/oder Hydroxygruppe tragen können,

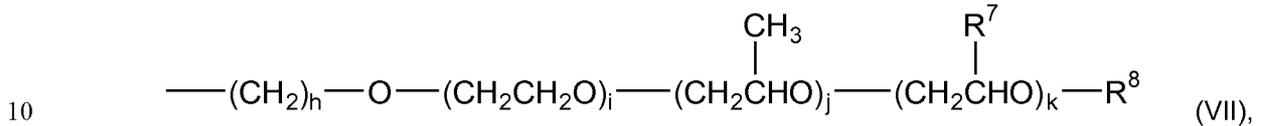
20

die Substituenten R² unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe R¹, R³ und R⁴ darstellen,

die Substituenten R³ unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene Acrylatgruppen der Formeln V oder VI darstellen



wobei $d = 0$ bis 12 , $e = 0$ bis 1 , $f = 0$ bis 12 , $g = 0$ bis 2 , $h = 1$ bis 3 und $g + h = 3$ ist,
 die Substituenten R^6 unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene Alkyl- oder Arylgruppen mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoff darstellen,
 die Gruppen R^7 gleiche oder verschiedene zweibindige Kohlenwasserstoffreste, bevorzugt $\text{---CR}^6_2\text{---}$, insbesondere CH_2 , darstellen,
 die Substituenten R^4 unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene Polyethergruppen der Formel (VII) darstellen



wobei $i = 0$ bis 12 , $j = 0$ bis 50 , $k = 0$ bis 50 und $l = 0$ bis 50 ist,
 die Substituenten R^8 gleiche oder verschiedene Alkyl- oder Arylgruppen mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen darstellen, und
 R^9 eine Alkyl-, Aryl- oder Acylgruppe mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoff darstellt.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die trennaktive Schicht auf einem Trägermaterial aufgebaut ist, welches ausgewählt ist aus Polyacrylnitril, Polyimid, Polyetheretherketon, Polyvinylidenfluorid, Polyamid, Polyamidimid, Polyethersulfon, Polybenzimidazol, sulfoniertes Polyetherketon, Polyethylen, Polypropylen oder Mischungen daraus.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Trennung ein Transmembrandruck von 5 bis 80 bar angelegt wird.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Trennung bei einer Temperatur von 25 bis 160 °C durchgeführt wird.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die aus der Phasentrennung erhaltene wässrige Phase an einer zumindest eine trennaktive Schicht umfassenden zweiten Membran dergestalt getrennt wird, dass das in der wässrigen Phase enthaltene homogene Katalysatorsystem zumindest teilweise im Retentat der zweiten Membran angereichert wird.

14. Vorrichtung zur Epoxidierung von Fettsäurealkylestern mit Wasserstoffperoxid umfassend einen Reaktor zur Durchführung der Reaktion, dadurch gekennzeichnet, dass die Wände des Reaktors zumindest teilweise mit einer trennaktiven Schicht aus vernetzten Siliconacrylate und/oder Polydimethylsiloxan (PDMS) und/oder Polyimid versehen sind.
- 5 15. Verwendung einer Vorrichtung nach Anspruch 14 zur gleichzeitigen Durchführung einer Epoxidierung von Fettsäurealkylestern mit Wasserstoffperoxid und einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13.

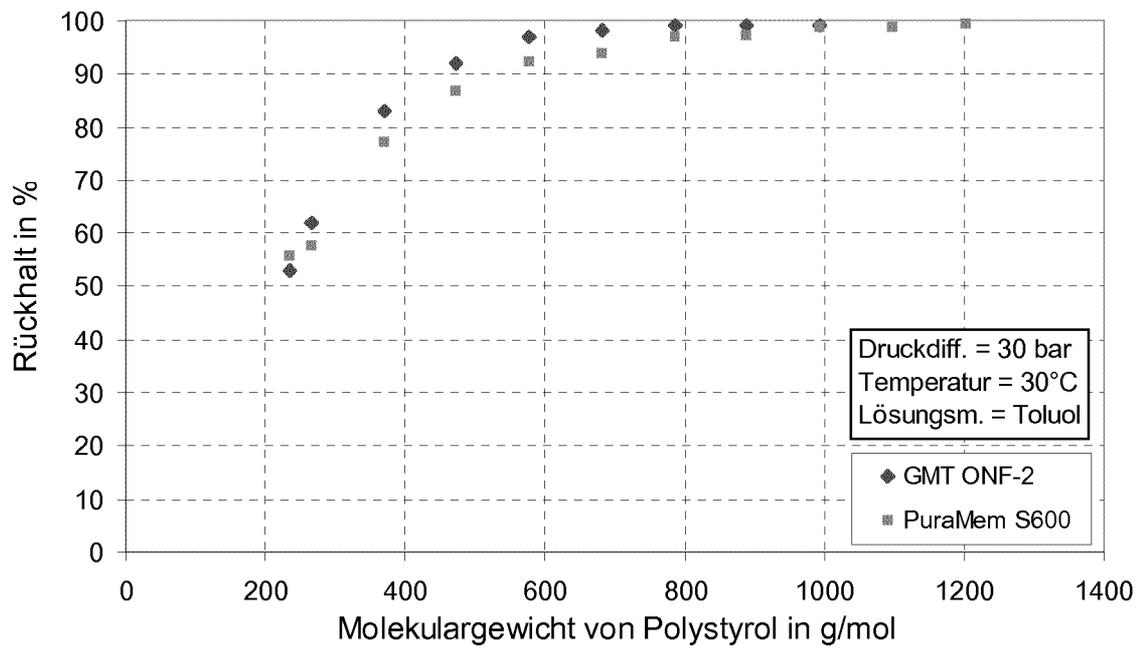


Fig. 1