



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116457326 A

(43) 申请公布日 2023.07.18

(21) 申请号 202180071798.7

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

(22) 申请日 2021.10.07

专利代理师 谭邦会

(30) 优先权数据

20203065.6 2020.10.21 EP

(51) Int.Cl.

G07C 29/88 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.04.20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2021/077756 2021.10.07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/084061 EN 2022.04.28

(71) 申请人 赢创运营有限公司

地址 德国埃森

(72) 发明人 H·维德尔霍尔德 D·博尔茨

J·格伦尼贝格

权利要求书2页 说明书7页

(54) 发明名称

用于制备1,2-丙二醇的方法

(57) 摘要

在用于制备1,2-丙二醇的方法中,包括步骤
a) 使丙烯与过氧化氢在催化剂混合物的存在下在液体反应混合物中反应,所述催化剂混合物包含相转移催化剂和杂多钨酸盐,所述液体反应混合物包含最大表观pH为6的水相和有机相;步骤
b) 将反应混合物分离成包含1,2-丙二醇和甲酸的水相(P_a)以及有机相(P_o);步骤c) 将经分离的有机相(P_o)的至少一部分再循环至步骤a);步骤
d) 使经分离的水相(P_a)的至少一部分与钨催化剂接触;以及步骤e) 从步骤d) 提供的水相中回收1,2-丙二醇;步骤d) 减少甲酸的含量。

1. 用于制备1,2-丙二醇的方法,所述方法包括:
 - a) 使丙烯与过氧化氢在催化剂混合物的存在下在液体反应混合物中反应,所述催化剂混合物包含相转移催化剂、磷酸和杂多钨酸盐,所述液体反应混合物包含最大表观pH为6的水相和有机相;
 - b) 将所述反应混合物分离成包含1,2-丙二醇和甲酸的水相(P_a)以及有机相(P_o);
 - c) 将经分离的有机相(P_o)的至少一部分再循环至反应步骤a);
 - d) 使步骤b)中分离的所述水相(P_a)的至少一部分与钼催化剂接触,以提供经处理的水相;以及
 - e) 从步骤d)中提供的所述经处理的水相中回收1,2-丙二醇。
2. 如权利要求1所述的方法,其中在接触步骤d)中不添加氢气。
3. 如权利要求1或2所述的方法,其中步骤d)中的所述接触在足以保持液体水相的压强下进行。
4. 如权利要求3所述的方法,其中接触步骤d)中的所述压强为1-100bar。
5. 如权利要求1-4中任一项所述的方法,其中接触步骤d)中的温度在0°C与200°C之间、优选地在100°C至180°C范围内。
6. 如权利要求1-5中任一项所述的方法,其中在步骤b)与步骤d)之间或者在步骤d)与步骤e)之间,所述水相的至少一部分在80°C至140°C、优选地90°C至120°C范围内的温度下经受步骤f)催化氢化。
7. 如权利要求1-6中任一项所述的方法,其中步骤e)包括多步蒸馏,所述多步蒸馏包括提供包含水的塔顶产物和被传递至下一蒸馏步骤的塔底产物的第一蒸馏步骤和任选存在的另外的蒸馏步骤、以及提供包含1,2-丙二醇的塔顶产物和残余塔底产物的蒸馏步骤。
8. 如权利要求7所述的方法,其中所述残余塔底产物经受至少一个另外的蒸馏步骤。
9. 如权利要求1-8中任一项所述的方法,其中磷酸存在于步骤a)中,并且所述杂多钨酸盐是多钨磷酸盐。
10. 如权利要求1-9中任一项所述的方法,其中步骤a)中的所述有机相包含在大气压下沸点超过100°C且在20°C下在水中的溶解度小于250mg/kg的有机溶剂,所述有机溶剂优选地选自具有8-12个碳原子的烷基化的芳族烃。
11. 如权利要求1-10中任一项所述的方法,其中所述相转移催化剂选自叔胺和叔铵盐或季铵盐,并且总计包含至少12个碳原子。
12. 如权利要求11的所述方法,其中所述相转移催化剂包含具有结构 $R^1R^2R^3NR^{4+}$ 的叔铵离子或季铵离子,其中 R^1 、 R^2 和 R^3 是相同或不同的,并且各自选自具有8-10个碳原子的烷基,并且 R^4 是氢或甲基。
13. 接触步骤d)在用于制备1,2-丙二醇的方法中分解甲酸的用途,所述方法包括:
 - a) 使丙烯与过氧化氢在催化剂混合物的存在下在液体反应混合物中反应,所述催化剂混合物包含相转移催化剂、磷酸和杂多钨酸盐,所述液体反应混合物包含最大表观pH为6的水相和有机相;
 - b) 将所述反应混合物分离成包含1,2-丙二醇和1,2-丙二醇的磷酸酯的水相(P_a)以及有机相(P_o);
 - c) 将经分离的有机相(P_o)的至少一部分再循环至反应步骤a);

d) 使步骤b)中分离的所述水相(P_a)的至少一部分与钨催化剂接触,以提供经处理的水相;以及

e) 从步骤d)中提供的所述经处理的水相中回收1,2-丙二醇。

14. 如权利要求13所述的用途,其中所述用于制备1,2-丙二醇的方法按照权利要求2-12中任一项所定义的来进行。

用于制备1,2-丙二醇的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于通过使丙烯与过氧化氢反应制备1,2-丙二醇的方法。

背景技术

[0002] 在行业中所使用的确立已久的方法中,1,2-丙二醇是通过使氧化丙烯与水反应来制备的。氧化丙烯可以在工业基础上使用HPP0方法来制备,该HPP0方法包括丙烯与过氧化氢在钛沸石催化剂和有机溶剂的存在下的反应。然后,在使氧化丙烯与水反应制备1,2-丙二醇的步骤之前,将其分离并且纯化。

[0003] WO 2017/089075公开了一种由丙烯和过氧化氢生产1,2-丙二醇的方法,该方法包括:a)在包含相转移催化剂和杂多钨酸盐的催化剂混合物的存在下使丙烯与过氧化氢反应,其中该反应在液体混合物中进行,该液体混合物包含最大pH为6的水相和有机相;b)将来自步骤a)的双相混合物分离成水相和含有氧化丙烯的有机相;c)将经分离的有机相中含有的氧化丙烯返回至步骤a)的反应中;以及d)从步骤b)中分离的水相中分离1,2-丙二醇。

[0004] 在WO 2017/089075中描述的方法中,甲酸在反应步骤a)中在副反应中通过使1,2-丙二醇裂解成甲醛和乙醛以及随后使甲醛氧化成甲酸而形成。甲酸将在水相中,并且可能在随后的高温后处理(work-up)步骤中(如在用于回收1,2-丙二醇(MPG)和其他有价值产物(如二丙二醇(DPG)和三丙二醇(TPG))的蒸馏步骤中)导致腐蚀问题。因此,本发明的目的是提供用于制备1,2-丙二醇的方法,其中用于回收有价值产物的随后蒸馏步骤中的腐蚀问题得到缓解。

发明内容

[0005] 本发明的发明人现在已经发现,作为副产物形成的甲酸可以通过使从反应混合物中分离的水相(P_a)与钼催化剂接触来分解,并且进行这样的接触步骤可以减少随后回收1,2-丙二醇的步骤中的腐蚀问题。

[0006] 因此,本发明的主题是用于制备1,2-丙二醇的方法,所述方法包括:

[0007] a)使丙烯与过氧化氢在催化剂混合物的存在下在液体反应混合物中反应,所述催化剂混合物包含相转移催化剂、磷酸和杂多钨酸盐,所述液体反应混合物包含最大表观pH为6的水相和有机相;

[0008] b)将反应混合物分离成包含1,2-丙二醇和甲酸的水相(P_a)以及有机相(P_o);

[0009] c)将经分离的有机相(P_o)的至少一部分再循环至反应步骤a);

[0010] d)使步骤b)中分离的水相(P_a)的至少一部分与钼催化剂接触,以提供经处理的水相;以及

[0011] e)从步骤d)中提供的经处理的水相中回收1,2-丙二醇。

[0012] 在另一方面,本发明涉及接触步骤d)在用于制备1,2-丙二醇的方法中分解甲酸的用途,所述方法包括:

[0013] a)使丙烯与过氧化氢在催化剂混合物的存在下在液体反应混合物中反应,所述催

化剂混合物包含相转移催化剂、磷酸和杂多钨酸盐,所述液体反应混合物包含最大表观pH为6的水相和有机相;

[0014] b) 将反应混合物分离成包含1,2-丙二醇和甲酸的水相(P_a)以及有机相(P_o);

[0015] c) 将经分离的有机相(P_o)的至少一部分再循环至反应步骤a);

[0016] d) 使步骤b)中分离的水相(P_a)的至少一部分与钨催化剂接触,以提供经处理的水相;以及

[0017] e) 从步骤d)中提供的经处理的水相中回收1,2-丙二醇。

具体实施方式

[0018] 在本发明的方法中,在步骤a)中在包含相转移催化剂和杂多钨酸盐的催化剂混合物的存在下使丙烯与过氧化氢反应。该反应在包含最大表观pH为6的水相和有机相的液体反应混合物中进行。

[0019] 丙烯可以以纯形式或者以与丙烷的混合物形式使用,其中丙烷的比例可以为至多20摩尔%。所使用的丙烯中丙烷的比例优选地小于5摩尔%。丙烯优选地以相对于过氧化氢摩尔过量使用,优选地以1.1:1至10:1的丙烯与过氧化氢的摩尔比使用。

[0020] 过氧化氢优选以水溶液的形式使用,所述水溶液优选地具有10-80重量%、特别优选地30-70重量%的过氧化氢含量。可以使用任何可商购等级的过氧化氢水溶液。也可以使用在用于生产过氧化氢的蒽醌法的萃取阶段中获得的过氧化氢粗产物。

[0021] 步骤a)中使用的催化剂混合物包含杂多钨酸盐。杂原子优选为磷或砷,并且特别优选为磷(即,杂多钨酸盐特别优选为多钨磷酸盐(polytungstophosphate))。杂多钨酸盐对于本领域技术人员而言是公知的。优选的多钨磷酸盐的磷与钨的摩尔比在1:2至1:12范围内。多钨磷酸盐优选通过合并磷酸与钨酸钠来原位生成,这可以在液体反应混合物本身中进行或者在向液体反应混合物中添加多钨磷酸盐之前进行。磷酸和钨酸钠优选以1:2至10:1、优选地4:1至8:1的磷与钨的摩尔比使用。杂多钨酸盐在液体反应混合物中与过氧化氢反应以形成过氧钨酸根和过氧钨磷酸根如 $PO_4[WO(O_2)_2]_4^{3-}$ 和 $HPO_4[WO(O_2)_2]_2^{2-}$ 以及其部分质子化的形式,其据推测是用于氧化丙烯的催化活性物种(species)。

[0022] 步骤a)中使用的催化剂混合物还包含相转移催化剂。相转移催化剂包含阳离子或者在水相中形成阳离子的化合物,由此所述阳离子可以与过氧钨酸根或杂多过氧钨酸根形成盐,所述盐可溶于液体反应混合物的有机相中。相转移催化剂优选包含单电荷阳离子或者在水相中形成单电荷阳离子的化合物。适合作为相转移催化剂的是叔胺、叔铵盐和季铵盐、以及季磷盐。适用于叔铵盐和季铵盐的抗衡离子是以下阴离子:氯根、溴根、硝酸根、硫酸根、磷酸氢根、磷酸二氢根、甲基磺酸根、甲基硫酸根和乙基硫酸根。相转移催化剂的用量优选使液体混合物中相转移催化剂与钨的摩尔比在0.2:1至3:1、特别优选地0.4:1至1:1的范围内,其中所述摩尔比是指所使用的相转移催化剂中的阳离子或形成阳离子的化合物比所使用的钨的量。

[0023] 在优选实施方案中,相转移催化剂是总计包含至少12个碳原子、优选地12-60个碳原子的叔胺或者叔铵盐或季铵盐。优选的是四烷基铵盐。例如,适合的叔胺是十二烷基二甲基胺、十六烷基二甲基胺、十八烷基二甲基胺、三丁基胺和三辛基胺。适合的叔铵盐是这些叔胺的质子化产物。例如,适合的季铵盐是十二烷基三甲基铵盐、十六烷基三甲基铵盐、十

八烷基三甲基铵盐、甲基三丁基铵盐和甲基三辛基铵盐。更优选地，相转移催化剂包含具有结构 $R^1R^2R^3NR^{4+}$ 的叔铵离子或季铵离子，其中 R^1 、 R^2 和 R^3 是相同或不同的，并且各自选自具有8-10个碳原子的烷基，并且 R^4 是氢或甲基。最优选地，相转移催化剂包含甲基三(辛基/癸基)甲基硫酸铵(CAS号2387913-24-6)。

[0024] 在另一优选实施方案中，相转移催化剂包含至少一种具有结构为 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的叔铵离子或季铵离子的盐，其中 R^1 是 $Y-O(C=O)R^5$ 基团，其中 Y 是 CH_2CH_2 、 $CH(CH_3)CH_2$ 或 $CH_2CH(CH_3)$ ，并且 R^5 是具有11-21个碳原子的烷基或烯基， R^2 是氢或者具有1-4个碳原子的烷基，并且 R^3 和 R^4 各自独立地为 R^1 、具有1-4个碳原子的烷基或 $Y-OH$ 。优选的是以甲基硫酸根作为抗衡离子的季铵盐，其中 R^2 是甲基，并且 R^5 是直链烷基或烯基。特别优选的是以下盐： $(CH_3)_3N^+CH_2CH_2O(C=O)R^5CH_3OSO_3^-$ 、 $(CH_3)_2N^+(CH_2CH_2OH)(CH_2CH_2O(C=O)R^5)CH_3OSO_3^-$ 、 $(CH_3)_2N^+(CH_2CH_2O(C=O)R^5)_2CH_3OSO_3^-$ 、 $CH_3N^+(CH_2CH_2OH)_2(CH_2CH_2O(C=O)R^5)CH_3OSO_3^-$ 、 $CH_3N^+(CH_2CH_2OH)(CH_2CH_2O(C=O)R^5)_2CH_3OSO_3^-$ 、 $CH_3N^+(CH_2CH_2O(C=O)R^5)_3CH_3OSO_3^-$ 、 $(CH_3)_3N^+CH_2CH(CH_3)O(C=O)R^5CH_3OSO_3^-$ 、 $(CH_3)_2N^+(CH_2CH(CH_3)OH)(CH_2CH(CH_3)O(C=O)R^5)CH_3OSO_3^-$ 和 $(CH_3)_2N^+(CH_2CH(CH_3)O(C=O)R^5)_2CH_3OSO_3^-$ ，其中 R^5 在每种情况下都是具有11-21个碳原子的直链烷基或烯基。最优选的是盐 $(CH_3)_2N^+(CH_2CH(CH_3)O(C=O)R^5)_2CH_3OSO_3^-$ ，其中 R^5 是具有11-17个碳原子的烷基或烯基。该实施方案的相转移催化剂可以通过用脂肪酸酯化乙醇胺、异丙醇胺、二乙醇胺、二异丙醇胺、三乙醇胺或三异丙醇胺，并且随后用硫酸二甲酯进行季铵化来制备。这些相转移催化剂具有如下优点：它们是易生物降解的(不同于四烷基铵盐)，并且可以被引入生物处理设备而无需进一步预处理。相比于四烷基卤化铵，以甲基硫酸根作为阴离子的盐的腐蚀性也较小。

[0025] 步骤a)的反应在包含两个液相(最大表观pH为6的水相和有机相)的液体反应混合物中进行。此处的术语“表观pH”是指使用用于测量稀水溶液的经pH已知的缓冲水溶液校准的商业pH计通过用玻璃电极测量所确定的值。该表观pH与理论pH(notional pH)(即，氢离子活度的负对数)相差一恒定值，因为玻璃电极在反应混合物的水相(包含过氧化氢和二醇)中的标准电势与在纯水中的标准电势不同。水相的表观pH优选地被保持在1.0至3.5范围内、特别优选地在2.0至3.0范围内。表观pH可以通过添加酸、优选地硫酸或磷酸或者通过添加碱、优选地氢氧化钠水溶液来保持在该范围内。将表观pH调节在该优选范围内提供对1,2-丙二醇的高选择性，并且防止在水相中富集氧化丙烯，这简化了随后从水相中分离丙二醇。

[0026] 在反应步骤a)中，优选地调节进料至步骤a)的过氧化氢与水的重量比，同时保持进料至步骤a)的丙烯相对于过氧化氢摩尔过量。过氧化氢与水的重量比优选地在0.05至1.5、更优选地0.10至0.7、最优选地0.15至0.45的范围内变化。进料至步骤a)的丙烯与过氧化氢的摩尔比优选为1.1:1至10:1、更优选地1.2:1至4:1。

[0027] 反应优选地在50至110°C、更优选地60至100°C、特别优选地70至90°C范围内的温度下进行。反应压强优选高于丙烯在反应温度下的蒸气压，以确保大部分丙烯存在于液体混合物的液体有机相中。

[0028] 步骤a)的反应可以在添加或不添加有机溶剂的情况下进行。反应优选在至少一种沸点超过100°C、优选地超过120°C的有机溶剂的存在下进行，所述有机溶剂在20°C下在水中的溶解度小于250mg/kg。适合作为溶剂的是具有一个或多个羟基的醇、醚、酯、酮和烷基化的芳族烃。添加溶剂可以改善由杂多钨酸盐和相转移催化剂形成的盐向有机相中的萃

取。优选地,选择有机溶剂的量,以提供10-90重量%范围内的反应期间有机相中有机溶剂的比例。

[0029] 在优选实施方案中,有机溶剂包含环氧化的脂肪酸甲酯。环氧化的脂肪酸甲酯可以通过使用具有不饱和脂肪酸基团的脂肪酸甲酯在步骤a)的反应混合物中原位形成,所述具有不饱和脂肪酸基团的脂肪酸甲酯与过氧化氢反应生成环氧化的脂肪酸甲酯。特别优选的是包含来源于植物油、特别是大豆油的脂肪酸基团的环氧化的脂肪酸甲酯。环氧化的脂肪酸甲酯具有如下优点:它们在水相中具有低溶解度。

[0030] 在另一优选实施方案中,溶剂包含具有8-12个碳原子的烷基化的芳族烃。例如,适合的烷基化的芳族烃为1,2-二甲苯(邻二甲苯)、1,3-二甲苯(间二甲苯)、1,4-二甲苯(对二甲苯)、乙苯、1,2,3-三甲苯、1,2,4-三甲苯、1,3,5-三甲苯(均三甲苯)、1-乙基-2-甲苯、1-乙基-3-甲苯和1-乙基-4-甲苯和正丙基苯。优选地,包含超过50重量%、特别优选地超过80重量%的具有8-12个碳原子的烷基化的芳族烃的烃混合物被用作溶剂。这些溶剂的使用使得能够将大部分过氧钨酸盐萃取至反应混合物的有机相中并且将其再循环,这允许操作所述方法而无需从步骤a)的反应混合物的水相中回收杂多钨酸盐。然后,优选地选择相转移催化剂、相转移催化剂与杂多钨酸盐的摩尔比、杂多钨酸盐的杂原子与钨的摩尔比、丙烯与过氧化氢的摩尔比、以及溶剂的量,以将液体反应混合物中存在的钨尽可能多地转移至有机相中。

[0031] 相转移催化剂、杂多钨酸盐和任选使用的溶剂可以在本发明的方法的步骤a)中单独地或者以含有这些组分中的两种或全部三种的混合物的形式添加。优选地,在步骤a)中使用溶剂,并且将相转移催化剂和杂多钨酸盐添加并且溶解在包含溶剂的有机相中。

[0032] 步骤a)的反应可以在磷酸的存在下进行。磷酸可以用于提供1.0至3.5、优选地2.0至3.0的反应混合物的水相(P_a)的表观pH。反应混合物的水相(P_a)中磷酸和磷酸盐的浓度优选为0.2-0.8重量%(相对于水相的质量按照 PO_4^{3-} 计算)。磷酸也可以由于如上所述反应混合物的水相(P_a)中多钨磷酸盐的原位形成而存在。

[0033] 步骤a)的反应可以间歇或者连续进行,其中连续反应是优选的。水相中过氧化氢的浓度优选保持在0.1-5重量%、特别优选地0.5-3重量%范围内。过氧化氢的浓度可以通过适当选择反应温度、丙烯与过氧化氢的摩尔比、以及液体混合物在发生反应的反应器中的停留时间来调节在该范围内。反应混合物的停留时间优选地被调节成使过氧化氢转化率保持在80-99%范围内。

[0034] 在反应期间,优选地混合液体混合物,以在水相与有机相之间产生大的相界面。为此,反应优选地在环流反应器中连续进行,所述环流反应器在管状区段中具有固定的内构件(internal),并且液体混合物以在内构件处产生湍流的流速通过环流反应器。为此,挡板、静态混合元件、规整填料或无规填料可以用作内构件。与这些内构件组合或者作为替代,可以使用热交换器(如板式热交换器或管束式热交换器),其中湍流例如在板式热交换器的板之间或者管束式热交换器的管中产生。

[0035] 优选地,在反应进行的同时去除步骤a)中产生的全部或部分反应热,优选地通过在热交换器中冷却反应混合物来去除。更优选地,反应在环流反应器中连续进行,所述环流反应器在反应器环路内包含热交换器以冷却反应混合物。

[0036] 在本发明的方法的步骤b)中,将由步骤a)提供的液体反应混合物分离成包含1,2-

丙二醇和甲酸的水相(P_a)以及有机相(P_o)。由步骤a)提供的双相反应混合物的分离优选地在沉降器容器中进行。优选使双相反应混合物通过聚结器元件以实现更完全的分离,所述聚结器元件包含表面被双相混合物的分散相润湿的规整填料或无规填料。

[0037] 水相(P_a)通常包含水、未反应的过氧化氢和反应产物1,2-丙二醇。水相通常还含有二丙二醇和三丙二醇以及反应副产物(如由氧化丙烯与过氧化氢的反应形成的1-氢过氧基-2-丙醇和2-氢过氧基-1-丙醇,以及由1,2-丙二醇的进一步氧化形成的甲酸、乙酸和羟丙酮)。水相还可以包含磷酸,并且如果在步骤a)中使用通过合并磷酸与钨酸钠原位生成的多钨磷酸盐,则还可以含有磷酸的钠盐。有机相(P_o)包含未反应的丙烯、以及在丙烯与过氧化氢反应时形成中间体且尚未被水解成1,2-丙二醇的氧化丙烯。有机相(P_o)通常还包含一种或多种由杂多钨酸盐和相转移催化剂的阳离子形成的盐。有机相 P_o 还将包含丙烷(如果丙烯原材料含有丙烷)和有机溶剂(如果如上文进一步描述使用具有低水溶解度的有机溶剂)。

[0038] 在本发明的方法的步骤c)中,将经分离的有机相(P_o)的至少一部分再循环至反应步骤a)。由此,存在于有机相(P_o)中的氧化丙烯被再循环至步骤a),以实现丙烯向1,2-丙二醇、二丙二醇和三丙二醇的完全转化。优选地,存在于有机相(P_o)中的杂多钨酸盐被再循环至步骤a),并且特别优选的是将存在于有机相中的基本上全部的催化剂混合物再循环至步骤a)。

[0039] 可以将从步骤a)提供的液体反应混合物中分离的有机相(P_o)再循环至步骤a),而无需进一步处理。如果进料至步骤a)的丙烯含有丙烷,则优选在将有机相再循环至步骤a)之前在步骤c)中从有机相中分离未反应的丙烯的流,其中经分离的未反应的丙烯的流含有与进料至步骤a)的不纯丙烯同样多的丙烷。这样,对于连续反应,可以避免丙烷在步骤a)的反应混合物的有机相中的积聚。可以将经分离的未反应的丙烯的流传递至C3分流器以分离丙烯和丙烷,并且可以将回收的丙烯再循环至步骤a)。

[0040] 步骤b)中获得的水相(P_a)优选被进一步加工,而不直接地或间接地将其任何部分再循环至步骤a)。

[0041] 在本发明的方法的步骤d)中,使步骤b)中分离的水相(P_a)的至少一部分且优选全部与钨催化剂接触,以提供经处理的水相。优选地,使水相(P_a)与钨催化剂在0°C与200°C之间、优选地在100°C至180°C范围内的温度下接触。接触步骤d)中的压强优选在1-100bar范围内,并且优选地被选择成在接触步骤d)中保持液体水相。优选地,接触步骤d)在不添加氢气的情况下进行。优选使水相(P_a)与钨催化剂接触足以分解超过50摩尔%甲酸的时间,并且催化剂的量优选地被选择成在2-90分钟的时间跨度内提供这种水平的甲酸分解。

[0042] 步骤d)中使用的钨催化剂可以是精细分散的钨金属(如钨黑)或者优选地负载型钨催化剂,所述负载型钨催化剂优选地在选自活性炭、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 和硅酸铝的载体材料上含有钨金属。当使用负载型钨催化剂时,催化剂优选地包含1-5重量%的钨。与负载型钨催化剂接触可以使用悬浮催化剂或者使用催化剂固定床、优选地在液体浸没式固定床(liquid flooded fixed bed)中进行。

[0043] 在优选实施方案中,在步骤b)与步骤d)之间或者在步骤d)与步骤e)之间,步骤b)中获得的水相(P_a)的至少一部分且优选全部在80°C至140°C、优选地90°C至120°C的温度下经受步骤f)催化氢化。氢化优选使用在载体上包含一种或多种选自Ru、Rh、Pt、Ag、Ir、Fe、

Cu、Ni和Co的金属的负载型氢化催化剂来进行,其中优选将活性碳、SiO₂、TiO₂、ZrO₂、Al₂O₃和硅酸铝作为载体材料。优选的是包含钨作为活性金属的负载型氢化催化剂。催化氢化优选地在5-50bar、优选地5-35bar、更优选地7-30bar、甚至更优选地8-25bar的氢气分压下进行。氢化催化剂可以以悬浮体或固定床的形式使用,使用固定床催化剂的滴流床氢化是优选的。氢化可以防止在回收1,2-丙二醇和二丙二醇的步骤e)中由步骤a)中尚未反应的过氧化氢的分解而引起的问题。氢化还使步骤a)中形成的副产物1-氢过氧基-2-丙醇、2-氢过氧基-1-丙醇和羟丙酮转化成1,2-丙二醇,并且从而提高1,2-丙二醇的产率。优选地,步骤f)催化氢化在步骤b)与步骤d)之间进行,以防止步骤d)中使用的钨催化剂对过氧化氢或氢过氧化物副产物的分解。

[0044] 在本发明的方法的步骤e)中,从经热处理且任选经氢化的水相(P_a)中回收1,2-丙二醇(优选通过蒸馏)。优选地,1,2-丙二醇和高级丙二醇(如二丙二醇和三丙二醇)通过一系列蒸馏步骤来回收,如多步蒸馏,所述多步蒸馏包括提供包含水的塔顶产物和被传递至下一蒸馏步骤的塔底产物的第一蒸馏步骤和任选存在的另外的蒸馏步骤、以及提供包含1,2-丙二醇的塔顶产物和优选经受至少一个另外的蒸馏步骤的残余塔底产物的蒸馏步骤。最优选地,使用Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,在线版本,条目“丙二醇”,第4页,DOI 10.1002/14356007.a22_163.pub2中描述的一系列蒸馏步骤,其中在一系列2-4个热集成蒸馏步骤中将包含水的塔顶产物与包含1,2-丙二醇和高级丙二醇的塔底产物分离,然后是真空蒸馏步骤,所述真空蒸馏步骤提供1,2-丙二醇作为塔顶产物以及含有高沸点有机化合物和盐的塔底产物。从该塔底产物中,可以在另外的真空蒸馏步骤中将二丙二醇和三丙二醇作为塔顶产物回收。在优选实施方案中,将步骤d)中获得的经加热的水相直接进料至蒸馏步骤,在该蒸馏步骤中分离包含水的塔顶产物,以将步骤d)中供应的热用于在步骤e)中回收1,2-丙二醇。

[0045] 在回收1,2-丙二醇之前使全部或部分经分离的水相(P_a)与钨催化剂接触减少了水相中甲酸的含量,这防止在回收1,2-丙二醇的步骤e)中由甲酸造成的腐蚀。

[0046] 现在将参照实施例更详细地解释本发明。

[0047] 实施例

[0048] 实施例1

[0049] 初始环氧化催化剂溶液的制备

[0050] 将33g 70重量%的过氧化氢、155g去矿质水、88g 85重量%的磷酸和56g钨酸钠二水合物的混合物在室温下搅拌2小时。然后,添加150g甲基三(辛基/癸基)甲基硫酸铵(CAS号2387913-24-6)在1020g Hydrosol A200ND(C10烷基苯的混合物)中的溶液,并且将混合物在室温下再搅拌2小时。然后,分离水相和有机相,以提供1147g有机相作为初始环氧化催化剂溶液。

[0051] 丙烯与过氧化氢的反应

[0052] 丙烯与过氧化氢的反应在80°C的温度和30bar的压强下在环流反应器中进行,所述环流反应器具有0.451的环路体积、循环泵和用于调节反应温度的热交换器,所述环流反应器以130kg h⁻¹的循环速率操作。反应器配备有催化剂进料储存器和进料泵,所述进料泵用于使液体丙烯、液体丙烷、过氧化氢水溶液和来自催化剂进料储存器的液体进料。将初始环氧化催化剂溶液装填至催化剂进料储存器。环路最初含有来自先前实验的反应混合物。

使循环开始并且保持在 130kg h^{-1} ,并且将循环混合物加热至 80°C 。然后,将 80g h^{-1} 丙烯、 50g h^{-1} 丙烷、 210g h^{-1} 的含0.3重量%磷酸的15重量%过氧化氢水溶液、以及 320g h^{-1} 来自催化剂进料储存器的有机催化剂溶液引入环流反应器中,冷却循环混合物以保持 80°C 的反应温度。将双相氧化反应混合物以与添加量对应的量从环流反应器中取出。分离相,并且将0.2重量%硫酸钠添加至经减压且经冷却的水相中以使乳化的有机相凝聚。在乳化的有机相的凝聚之后,进行第二相分离。将合并的有机相在减压和冷却至 25°C 之后传递至催化剂进料储存器。在约11小时的操作之后,停止反应物的进料和环流反应器中的循环。次日,重新开始环流反应器中的循环,在环流反应器中已经建立反应温度之后恢复反应物的投配,并且使反应再继续11小时。在达到稳定操作状态之后,收集用于进一步氢化和与钨催化剂接触的水相。

[0053] 经分离的水相的氢化

[0054] 将800g从使丙烯与过氧化氢反应的反应混合物中分离的水相装填至11转篮式高压釜(spinning basket autoclave)中,所述转篮式高压釜在转篮中含有75g 2重量%钨/活性炭负载型催化剂。将高压釜用氮气、然后用氢气冲洗,并且氢化在篮旋转的同时在 90°C 和1.6MPa氢气压强下进行6小时。

[0055] 使经氢化的水相与钨催化剂接触

[0056] 将50g经氢化的水相添加至300ml转篮式高压釜中,所述转篮式高压釜在转篮中含有0.5g 2重量%钨/氧化铝负载型催化剂。在用氮气冲洗之后,将高压釜内容物在篮旋转的同时加热至 160°C ,并且在15bar的氮气压强下在该温度下保持60分钟。然后,将高压釜冷却至环境温度,并且减压。

[0057] 在用钨催化剂处理之前和之后,通过采用电导检测器的离子色谱(Metrohm A Supp 5-250柱(具有季铵基团的聚乙烯醇), 0.5ml/min 的具有 1mmol/l NaHCO_3 和 $3.2\text{mmol/l Na}_2\text{CO}_3$ 的含水洗脱液,具有 100mmol/l 硫酸和 20mmol/l 草酸的含水抑制器再生剂)分析水相的甲酸盐。离子色谱图显示,与钨催化剂的接触将与甲酸盐相关的峰面积减少至接触之前面积的49.5%,这表明约一半甲酸的分解。

[0058] 实施例2

[0059] 重复实施例1,不同之处在于将与钨催化剂接触的温度从 160°C 下降至室温(约 23°C)。离子色谱图显示,与钨催化剂的接触将与甲酸盐相关的峰面积减少至接触之前面积的70.6%,这表明甲酸也可以在低温下被分解。