(19) Евразийское патентное ведомство

(21) 201891216 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2018.12.28

(22) Дата подачи заявки
2016.11.01

(51) Int. Cl. ***C07D 301/12*** (2006.01)
C07D 303/04 (2006.01)

(54) СПОСОБ И РЕАКТОР ДЛЯ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ПРОПИЛЕНА

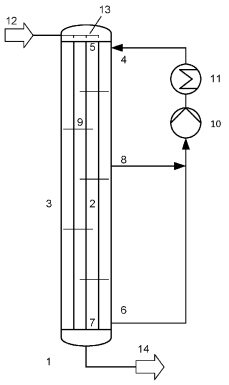
(31) **15196549.8**
(32) **2015.11.26**
(33) **EP**
(86) **PCT/EP2016/076273**
(87) **WO 2017/089076 2017.06.01**

(71) Заявитель:
**ЭВОНИК ДЕГУССА ГМБХ;
ТИССЕНКРУПП ИНДАСТРИАЛ СОЛЮШНС АГ (DE)**

(72) Изобретатель:
Брендель Марк, Берц Манфред, Коволль Иоганнес, Больц Давид, Хофен Вилли, Шемель Йюрген, Егер Бернд, Бредемайер Нильс, Кольбе Бербель, Уллрих Норберт, Допфер Михаэль, Вёлль Вольфганг, Порша Петер, Пфеннинг Дана, Бернхард Майк (DE)

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

(57) В заявке описан реактор с трубным пучком, имеющий большое число реакционных трубок, для осуществления непрерывной реакции пропилена с пероксидом водорода в присутствии катализатора из силикалита титана в виде неподвижного слоя катализатора, помещенного в реакционные трубки. Реакционные трубки заключены в рубашку охлаждения, имеющую точку подачи хладагента вблизи входа реакционных трубок, точку отведения хладагента вблизи конца реакционных трубок и по меньшей мере одну дополнительную точку отведения, расположенную вверх по потоку от точки отведения хладагента вблизи конца реакционных трубок. Хладагент подводится к точке подачи хладагента, часть хладагента отводится по меньшей мере в одной дополнительной точке отведения, а остальное выходит через точку отведения вблизи конца реакционных трубок.



201891216 A1

201891216 A1

СПОСОБ И РЕАКТОР ДЛЯ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ПРОПИЛЕНА

Область техники

Настоящее изобретение относится к способу эпоксидирования пропилена пероксидом водорода в присутствии катализатора со неподвижным слоем из силикалита титана.

Уровень техники

Эпоксидирование пропилена пероксидом водорода в жидкой фазе в присутствии катализатора из силикалита титана описано в EP 0100119A1. Реакция обычно выполняется с катализатором со неподвижным слоем при давлении более 10 бар, для достижения высокой концентрации пропилена в жидкой реакционной смеси. Эпоксидирование проходит с большим тепловыделением и требует точного управления температурой, поскольку слишком высокая температура реакции способствует образованию побочных продуктов, что снижает избирательность реакции в части целевого продукта – оксида пропилена.

В EP 0659473A1 описано эпоксидирование пропилена с использованием катализатора из силикалита титана в реакторе, имеющем несколько неподвижных адиабатических слоев, где жидкая реакционная смесь удаляется после каждого слоя, охлаждается во внешнем холодильном устройстве и частично возвращается на вход соответствующего неподвижного слоя.

В EP 1247806A1 описано эпоксидирование пропилена с использованием катализатора из силикалита титана в реакторе с охлаждаемым неподвижным слоем, где хладагент имеет минимальную температуру 40 °C и ограничивает максимальную температуру катализатора со неподвижным слоем значением 60 °C. Для этого используются трубчатые или многотрубчатые реакторы с рубашкой охлаждения.

В WO 2005/068062 описано эпоксидирование пропилена с использованием катализатора из силикалита титана в трубчатом реакторе (с трубным пучком), имеющем множество параллельных реакционных трубок, охлаждаемых общей рубашкой охлаждения. Катализатор расположен в трубках, а хладагент проходит

в пространстве рубашки охлаждения параллельным потоком, входя в это пространство недалеко от входа в трубки, куда подводятся исходные материалы, и выходя вблизи концов трубок. В пространстве рубашки охлаждения могут быть расположены разделительные перегородки, направляющие течение хладагента поперек реакционных трубок для улучшения теплопередачи. Пространство рубашки охлаждения может быть разделено на несколько зон, и в разных зонах могут использоваться разные хладагенты, или хладагенты разной температуры. В WO 2005/068062 описывается использование спиральных реакционных трубок вместо прямых трубок для достижения более равномерного отведения тепла от трубок и предотвращения появления участков перегрева.

Сущность изобретения

Было установлено, что охлаждение параллельным потоком хладагента в пространстве рубашки охлаждения реактора с трубным пучком, описанным в WO 2005/068062, не обеспечивает постоянной температуры реакции по длине реакционной трубки при эпоксидировании пропилена с использованием катализатора с неподвижным слоем из силикалита титана, находящегося в реакционной трубке. Распределение температуры по длине трубки всегда характеризуется максимумом вблизи входа в реакционную трубку и существенным падением температуры ближе к концу реакционной трубки.

Кроме того, было установлено, что более однородное распределение температуры по длине трубки, с меньшими ее отклонениями, может быть достигнуто путем отведения части хладагента из пространства рубашки охлаждения в одной или нескольких точках вдоль реакционной трубки, при этом остаток хладагента выходит из пространства рубашки охлаждения вблизи конца реакционных трубок.

Соответственно, предметом изобретения является способ эпоксидирования пропилена непрерывной реакцией пропилена с пероксидом водорода в присутствии катализатора из силикалита титана в реакторе с трубным пучком, содержащем множество параллельных реакционных трубок/труб и рубашку охлаждения, заключающую в себя эти реакционные трубки и имеющую точку подачи хладагента вблизи входа в реакционные трубки и точку отведения хладагента вблизи концов реакционных трубок, причем катализатор расположен в реакционных трубках в виде неподвижного слоя, смесь, содержащая пропилен

и пероксид водорода, непрерывно подводится ко входу реакционных трубок, а реакционная смесь, содержащая оксид пропилена, выходит на конце реакционных трубок, отличающийся тем, что рубашка охлаждения имеет по меньшей мере одну дополнительную точку отведения хладагента, расположенную вверх по потоку от точки отведения хладагента вблизи концов реакционных трубок, хладагент поводится в точку подачи хладагента, часть хладагента, подводимая к этой точке подачи, отводится в по меньшей мере одной дополнительной точке отведения, а остальное выходит в точке отведения вблизи концов реакционных трубок.

В изобретении также предложен реактор с трубным пучком для непрерывного эпоксидирования пропилена, содержащий множество параллельных реакционных трубок и рубашку охлаждения, заключающую в себе эти реакционные трубки, в которой точка подачи хладагента находится вблизи входа в реакционные трубки, и точка отведения хладагента находится вблизи концов реакционных трубок, отличающийся тем, что рубашка охлаждения имеет по меньшей мере одну дополнительную точку отведения для хладагента, расположенную вверх по потоку от точки отведения хладагента вблизи концов реакционных трубок.

Краткое описание чертежей

Ниже изобретение более подробно рассмотрено со ссылкой на прилагаемые чертежи, на которых:

на фиг. 1 представлен реактор с трубным пучком с одной дополнительной точкой отведения хладагента, разделительными перегородками в рубашке охлаждения и циркулирующим во вторичном контуре охлаждения хладагентом;

на фиг. 2 представлено распределение температуры вдоль реакционной трубки при отведении всего хладагента вблизи конца реакционной трубки (кривая А) и при отведении 33% хладагента в точке отведения, смещенной на расстояние, составляющее 22% длины реакционной трубки, и остального хладагента вблизи конца реакционной трубки (кривая В).

Перечень условных обозначений

1 реактор с трубным пучком

2 реакционные трубки

3 рубашка охлаждения

4 точка подачи хладагента

5 вход реакционных трубок

6 точка отведения хладагента

7 конец реакционных трубок

8 дополнительная точка отведения хладагента

9 разделительные перегородки

10 циркуляционный насос

11 теплообменник первичной охлаждающей средой

12 смесь, содержащая пропилен и пероксид водорода

13 распределитель

14 реакционная смесь, содержащая оксид пропилена

Подробное описание осуществления изобретения

Способ в соответствии с изобретением осуществляется в предложенном в изобретении реакторе с трубным пучком, содержащим множество параллельных реакционных трубок и рубашку охлаждения, в которой заключены эти реакционные трубки. Реактор с трубным пучком, предпочтительно, содержит от 5000 до 20000 параллельных реакционных трубок, более предпочтительно, от 7500 до 15000 параллельных реакционных трубок. Реакционные трубки, предпочтительно, имеют круглое поперечное сечение с внутренним диаметром от 2 до 5 см, более предпочтительно, от 2,5 до 4 см. Предпочтительно, все реакционные трубки реактора с трубным пучком имеют одинаковый внутренний диаметр. Реакционные трубки, предпочтительно, имеют длину от 5 до 18 м, более предпочтительно, от 10 до 15 м.

Параллельные реакционные трубки заключены в рубашку охлаждения, в которой точка подведения хладагента расположена вблизи входа реакционных трубок, а точка отведения хладагента расположена вблизи конца реакционных трубок. Точка подведения хладагента, предпочтительно, находится на расстоянии менее 1 м по направлению потока от входа реакционных трубок и может располагаться настолько близко ко входу реакционных трубок, насколько

это технически возможно. В пределах этого расстояния от входа реакционных трубок, рубашка охлаждения может иметь несколько отверстий, в которые входит хладагент. Точка отведения хладагента, предпочтительно, находится на расстоянии менее 1 м от конца реакционных трубок в направлении навстречу движению потока и может располагаться настолько близко к концу реакционных трубок, насколько это технически возможно. В пределах этого расстояния от концов реакционных трубок, рубашка охлаждения может иметь несколько отверстий, через которые отводится хладагент. Рубашка охлаждения, предпочтительно, имеет трубные решетки на входе реакционных трубок и на концах реакционных трубок, отделяющих входное пространство реактора, соединенное со входом всех параллельных реакционных трубок, от рубашки охлаждения, и отделяющих выходное пространство реактора, соединенное с концами всех параллельных реакционных трубок, от рубашки охлаждения. Рубашка охлаждения имеет по меньшей мере одну дополнительную точку отведения хладагента, расположенную в направлении навстречу потоку от точки отведения хладагента вблизи концов реакционных трубок. Реактор с трубным пучком имеет, предпочтительно, от 1 до 3 дополнительных точек отведения хладагента, более предпочтительно, 1 или 2 дополнительных точки отведения хладагента, и наиболее предпочтительно, одну дополнительную точку отведения хладагента. Эта по меньшей мере одна дополнительная точка отведения, предпочтительно, расположена на расстоянии, составляющем от 15 до 70% длины реакционных трубок, более предпочтительно, от 18 до 50% этой длины, измеряемой от входа реакционных трубок до конца реакционных трубок. Когда реактор с трубным пучком имеет несколько дополнительных точек отведения хладагента, они, предпочтительно, располагаются на разных расстояниях по длине вдоль реакционных трубок.

Реактор с трубным пучком в соответствии с изобретением, предпочтительно, содержит разделительные перегородки, расположенные в рубашке охлаждения поперек реакционных трубок вдоль части поперечного сечения рубашки охлаждения и направляющие поток хладагента поперек реакционных трубок. Каждая перегородка, предпочтительно, перекрывает от 10 до 30% поперечного сечения рубашки охлаждения, и соседние перегородки, предпочтительно, расположены в шахматном порядке, чтобы направлять

движение хладагента поперек реакционных трубок. Расстояние между перегородками по длине реакционных трубок, предпочтительно, составляет от 10 до 40% среднего диаметра рубашек охлаждения. Перегородки, предпочтительно, имеют отверстия вблизи внутренней стенки рубашки охлаждения, или прилегают к ней, или между перегородкой и внутренней стенкой рубашки охлаждения имеется зазор. Количество и размер отверстий или ширина зазора, предпочтительно, выбирается так, чтобы обеспечить минимальный расход внутри всего объема рубашки охлаждения и предотвратить появление областей застоя хладагента в труднодоступных углах между перегородкой и рубашкой охлаждения.

Реактор с трубным пучком в соответствии с изобретением, предпочтительно, содержит вторичный контур охлаждения с по меньшей мере одним циркуляционным насосом и по меньшей мере одним теплообменником, для охлаждения хладагента посредством первичной охлаждающей среды. Теплообменником может быть жидкостно-жидкостный теплообменник для охлаждения посредством речной воды или морской воды в качестве первичной охлаждающей среды, или воздушный радиатор для охлаждения воздухом в качестве первичной охлаждающей среды. Теплообменником может быть также мокрый воздушный радиатор, использующий испарение воды в воздухе для охлаждения хладагента.

В предпочтительном варианте выполнения, предложенный в изобретении реактор имеет расположенные вертикально реакционные трубки и содержит по меньшей мере один распределитель, расположенный над входом реакционных трубок и имеющий отверстия для подачи жидкости в каждую из реакционных трубок. Распределитель, предпочтительно, содержит отдельные отверстия для подачи, по отдельности, двух жидкостей в каждую из реакционных трубок, в частности, для подачи потоков реагентов – пропилена и пероксида водорода, в каждую из реакционных трубок. Подходящие распределители известны в уровне техники, например, описаны в WO 2005/025716. Этот вариант выполнения подходит для осуществления способа в соответствии с изобретением с "капельным" (прерывистым) потоком жидкости в неподвижном слое катализатора.

Реактор в соответствии с изобретением может дополнительно содержать разделитель фаз, расположенный в потоке после реакционных трубок, для отделения жидких фаз многофазной реакционной смеси, выходящей на конце реакционных трубок. Подходящие фазовые разделители известны в уровне техники, например, описаны в WO 2008/141734.

Реактор в соответствии с изобретением, предпочтительно, содержит датчики температуры, расположенные в середине реакционных трубок. Предпочтительно, используется от 1 до 50 датчиков температуры. Датчики температуры могут быть расположены в один или более рядов внутри соответствующего числа реакционных трубок. Предпочтительно, однако, использовать отдельные датчики температуры в соответствующем числе реакционных трубок. Датчики температуры, предпочтительно, распределяются внутри пучка труб для мониторинга однородности распределения температуры внутри пучка труб. Предпочтительно, группа датчиков температуры используется внутри реакционной трубки или в нескольких реакционных трубках в сопоставимых местах внутри пучка труб, причем датчики температуры располагаются на различных расстояниях по длине неподвижного слоя катализатора, предпочтительно, на расстояниях от 0,2 до 1,5 м, для мониторинга изменения температуры по длине неподвижного слоя катализатора.

В способе в соответствии с изобретением, происходит непрерывная реакция пропилена с пероксидом водорода в присутствии катализатора из силикалита титана в реакторе с трубным пучком, предложенном в изобретении.

Смесь, содержащая пропилен и пероксид водорода, непрерывно подводится ко входу реакционных трубок, а реакционная смесь, содержащая оксид пропилена, выходит на конце реакционных трубок. Пропилен может содержать пропан, предпочтительно в молярном соотношении пропана к пропилену от 0,001 до 0,15 и, более предпочтительно, от 0,08 до 0,12. Пероксид водорода может использоваться в форме водного раствора, предпочтительно, содержащего от 30 до 75 масс.% пероксида водорода и, более предпочтительно, от 40 до 70 масс.%.

Данная реакция, предпочтительно, проводится в метаноловом растворителе, образующем жидкую смесь, содержащую пропилен, пероксид водорода и метанол. Метаноловым растворителем может быть технический метанол, поток

растворителя, рекуперируемый при обработке реакционной смеси эпоксидирования, или их смесь. Метаноловый растворитель, предпочтительно, используется в весовом соотношении от 0,5 до 20 по отношению к количеству водного раствора пероксида водорода.

Реакция проводится в присутствии катализатора из силикалита титана, располагающегося в виде неподвижного слоя в реакционных трубках. Катализатор из силикалита титана, предпочтительно, имеет MFI/MEL кристаллическую структуру. Более предпочтительно, используется катализатор из силикалита 1 титана со структурой MFI (mordenite framework inverted), известный из EP 0100119A1. Катализатор из силиката титана, предпочтительно, используется формованным в виде гранул, экструдатов или профилированных элементов. Для формования катализатор может содержать от 1 до 99% связующего вещества или вещества-основы, причем все эти вещества не вступают в реакцию с пероксидом водорода или оксидом пропилена в условиях проведения реакции эпоксидирования, и предпочтительным связующим материалом является диоксид кремния. Предпочтительными в качестве катализаторов неподвижного слоя являются экструдаты диаметром от 1 до 5 мм.

Неподвижный слой катализатора, предпочтительно, занимает свыше 70% длины реакционных трубок, более предпочтительно, свыше 90-98% длины реакционных трубок. В предпочтительном варианте выполнения, над неподвижным слоем катализатора, предпочтительно, на длине от 0,2 до 1,0 м, в реакционных трубках помещается набивка из инертного материала. Форма этого инертного материала может совпадать с формой катализатора из силикалита титана, либо может отличаться от нее. Предпочтительно, инертным материалом являются стеклянные шарики. Набивка из инертного материала обеспечивает равномерное распределение потока и смешивание потоков жидкостей, вводимых по отдельности в реакционные трубки, до того как смесь, содержащая пропилен и пероксид водорода, поступит в неподвижный слой катализатора.

Количество используемого катализатора и расход, с которым смесь, содержащая пропилен и пероксид водорода, вводится в реакционные трубки, предпочтительно, выбирается так, чтобы обеспечивалась более, чем 90% конверсия пероксида водорода, предпочтительно, по меньшей мере 95%, при прохождении смеси через реакционные трубки.

Реакция, предпочтительно, проводится при давлении по меньшей мере 1,9 МПа при избыточном содержании пропилена по сравнению с пероксидом водорода. Давление, предпочтительно, составляет 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. Пропилен, предпочтительно, подается в молярном соотношении с пероксидом водорода, составляющем от 1,1:1 до 30:1, более предпочтительно, от 2:2 до 10:1, и наиболее предпочтительно, от 3:1 до 5:1. Использование избытка пропилена при высоком давлении обеспечивает высокую скорость реакции и высокую конверсию пероксида водорода и, в то же время, высокую избирательность в отношении получения оксида пропилена.

Смесь, содержащую пропилен и пероксид водорода, предпочтительно, пропускают через неподвижный слой катализатора нисходящим потоком, предпочтительно с приведенной скоростью от 1 до 100 м/ч, более предпочтительно, от 5 до 50 м/ч, наиболее предпочтительно, от 5 до 30 м/ч. Приведенная скорость определяется как отношение объемного расхода к поперечному сечению слоя катализатора. Кроме того, предпочтительно, чтобы реакционная смесь проходила через слой катализатора с часовой объемной скоростью жидкости (ЧОСЖ), составляющей от 1 до 20 $ч^{-1}$, предпочтительно, от 1,3 до 15 $ч^{-1}$. В частности, предпочтительно расположить параллельные реакционные трубки вертикально и пропускать через реакционные трубки смесь, содержащую пропилен, пероксид водорода и метаноловый растворитель, нисходящим капельным потоком. Подходящие условия для осуществления капельного режима в реакции эпоксидирования раскрыты в WO 02/0858783 на стр. 8, строка 23 - стр. 9, строка 15. Более предпочтительно, реакция эпоксидирования проводится с неподвижным слоем катализатора в капельном режиме при давлении, близком к давлению паров пропилена при температуре реакции, при избытке пропилена, со смесью, содержащей пропилен, пероксид водорода и метаноловый растворитель и имеющей две жидких фазы, первая из которых имеет высокое содержание пропилена, а вторая – высокое содержание метанола и пероксида водорода.

Температура реакции, предпочтительно, составляет от 20 до 80°С, более предпочтительно, от 25 до 60°С. Через рубашку охлаждения пропускается хладагент для отведения тепла, выделяющегося при реакции эпоксидирования.

Хладагент подается в точку подачи хладагента вблизи входа реакционных трубок, при этом часть хладагента, подаваемого в точку подачи, отводится через по меньшей мере одну дополнительную точку отведения, а остальное выходит через точку отведения вблизи конца реакционных трубок. Температура и количество хладагента, подводимого к точке подачи хладагента, и часть хладагента, отводимая в по меньшей мере одной дополнительной точке отведения, регулируются так, чтобы обеспечивалось равномерное распределение температуры по длине неподвижного слоя катализатора внутри реакционной трубки. Предпочтительно, распределение температуры по длине неподвижного слоя катализатора регулируется так, чтобы поддерживать температуру реакции вдоль длины, равной 70-98%, предпочтительно, 80-95% длины неподвижного слоя катализатора, в интервале менее 5°C, предпочтительно, в интервале от 0,5 до 3°C. Температура хладагента, подаваемого к точке подачи, предпочтительно устанавливается на 3-13°c ниже, чем максимальная температура неподвижного слоя катализатора. Часть хладагента, отводимого в по меньшей мере одной дополнительной точке отведения, предпочтительно, составляет от 10 до 70%, более предпочтительно, от 30 до 55%, если хладагент отводится в по меньшей мере одной дополнительной точке отведения. Когда реактор с трубным пучком имеет несколько дополнительных точек отведения хладагента, хладагент может быть отведен только в одной или в нескольких дополнительных точках отведения одновременно, либо хладагент может отводиться в нескольких разных точках отведения по ходу реакции.

Хладагентом, предпочтительно, является вода, и, более предпочтительно, вода циркулирует во вторичном контуре охлаждения. Температура хладагента во вторичном контуре охлаждения регулируется охлаждением водой или воздухом как первичной охлаждающей средой в отдельном теплообменнике. Этим отдельным теплообменником также может быть мокрый воздушный радиатор, использующий испарение воды в воздух для охлаждения хладагента. Использование вторичного контура охлаждения позволяет регулировать температуру хладагента даже, когда изменяется температура первичной охлаждающей среды, и допускает использование очищенной воды в качестве хладагента для снижения коррозии рубашки охлаждения и внешних стенок реакционных трубок.

Подведение хладагента к точке подачи вблизи входа реакционных трубок и отведение хладагента ниже по направлению к выходу представляет собой охлаждение с параллельными потоками, при котором происходит снижение теплопередачи по длине реакционных трубок из-за уменьшения перепада температур между хладагентом и реакционной смесью внутри реакционных трубок, сочетающееся с уменьшением тепловыделения реакции эпоксидирования по длине реакционной трубки из-за уменьшения концентрации пероксида водорода.

В сравнении с использованием пространства рубашки охлаждения только с одной точкой отведения хладагента, в предложенном в изобретении способе обеспечивается более равномерное распределение температуры по длине неподвижного слоя катализатора внутри реакционной трубки и предотвращается образование горячих пятен вблизи входа в слой катализатора с большим перепадом температур вдоль неподвижного слоя катализатора ниже горячего пятна.

В сравнении с использованием пространства рубашки охлаждения, разделенной на несколько зон, и использования различных хладагентов или хладагентов с различными температурами, как это описано в WO 2005/068062, в способе согласно изобретению требуется меньше оборудования и можно использовать реактор более простой конструкции. При использовании вторичного контура охлаждения, способ согласно изобретению может работать с одним циркуляционным насосом и одним холодильным устройством или системой охлаждения, для охлаждения хладагента вторичного контура охлаждения первичной охлаждающей средой, в то время как известные способы охлаждения с разными хладагентами или хладагентами с разными температурами требуют отдельные циркуляционные насосы и теплообменники для первичной охлаждающей среды для каждой зоны разделенной рубашки охлаждения.

Предпочтительно, в рубашке охлаждения установлены разделительные перегородки, расположенные поперек реакционных трубок, перекрывающие часть поперечного сечения рубашки охлаждения, и направляющие хладагент поперек реакционных трубок, что позволяет улучшить теплопередачу от реакционных трубок хладагенту. Разделительные перегородки, предпочтительно,

имеют отверстия, расположенные вблизи внутренней стенки рубашки охлаждения или примыкающие к ней, либо зазоры между перегородкой и внутренней стенкой рубашки охлаждения, для обеспечения минимального расхода внутри всего объема рубашки охлаждения, или для предотвращения появления застойных областей хладагента в труднодоступных уголках между разделительной перегородкой и рубашкой охлаждения.

Катализатор из силикалита титана постепенно теряет каталитическую активность при непрерывном эпоксидировании пропилена пероксидом водорода в неподвижном каталитическом слое, и поэтому непрерывное эпоксидирование должно время от времени прерываться для замены или регенерирования катализатора из силикалита титана. Во время такого рабочего цикла катализатора из силикалита титана, температуру и количество хладагента, подводимого к точке подачи хладагента, и часть хладагента, отводимого в по меньшей мере одной дополнительной точке отведения, предпочтительно, регулируют, приспосабливая к снижению активности катализатора. Предпочтительно, температуру реакции увеличивают во время рабочего цикла катализатора из силикалита титана для поддержания достаточной конверсии пероксида водорода, несмотря на снижение активности катализатора.

Хладагент может отводиться в дополнительной точке отведения в течение всего рабочего цикла катализатора из силикалита титана или только во время его части. Предпочтительно, сначала хладагент в дополнительной точке не отводится, пока конверсия пероксида водорода не упадет до заданного значения из-за снижения активности катализатора, после чего в дополнительной точке отведения начинается отведение все нарастающей части хладагента, для поддержания по существу постоянной конверсии пероксида водорода. В данной ситуации, "по существу постоянная" означает, что конверсия пероксида водорода меняется не более чем на 2% при данном количестве подводимого пероксида водорода. Однако если количество подводимого пероксида водорода изменяют для получения другой производительности, конверсия пероксида водорода может быть изменена более чем на 2%, но затем будет поддерживаться в пределах 2% нового значения. Отведение хладагента можно увеличивать непрерывно или ступенчато шагами величиной до 10% от подводимого количества хладагента. В предпочтительном варианте выполнения, отведение

хладагента в дополнительной точке отведения нарастает, пока часть хладагента, отводимого в дополнительной точке отведения, не достигнет заданной величины, после чего часть хладагента, отводимого в дополнительной точке отведения, поддерживается в пределах 0,8-1,2 заданного значения, а температуру хладагента увеличивают для сохранения по существу постоянной конверсии пероксида водорода. Это заданное значение части хладагента, предпочтительно, составляет от 10 до 70%, более предпочтительно, от 30 до 55%. Температура хладагента может быть повышена непрерывно или ступенчато шагами до 2°С, для поддержания конверсии пероксида водорода в пределах 90%, более предпочтительно, в пределах 95% заданного значения. Регулирование части хладагента, отводимой в дополнительной точке отведения в течение рабочего цикла катализатора из силикалита титана, позволяет поддерживать более узкий интервал температуры реакции внутри слоя катализатора даже и тогда, когда активность катализатора начинает изменяться по длине слоя катализатора из-за неоднородности снижения активности катализатора по длине слоя катализатора.

Когда же, в результате снижения активности катализатора, конверсия пероксида водорода падает ниже установленного уровня, или повышение температуры реакции, необходимое для поддержания требуемого уровня конверсии пероксида водорода, приводит к нежелательному образованию побочных продуктов, непрерывное эпоксидирование, предпочтительно, останавливается для замены или регенерирования катализатора из силикалита титана. Предпочтительно, катализатор регенерируют внутри реакционных трубок. Регенерирование внутри реакционных трубок может быть осуществлено способами, известными в уровне техники, например, пропусканием потока газа при температуре от 200 до 600°С через неподвижный слой катализатора, пропусканием потока растворителя через слой катализатора или пропусканием раствора пероксида водорода через слой катализатора в отсутствие пропилена.

Катализатор из силикалита титана, предпочтительно, регенерируется пропусканием метанолового растворителя через неподвижный слой катализатора при температуре от 100 до 200°С в течение 0,5-48 часов, более предпочтительно, от 20 до 36 часов, и наиболее предпочтительно, от 20 до 24 часов. Метаноловый растворитель, используемый для регенерирования катализатора,

предпочтительно, содержит более 90% метанола и менее 10% воды, и более предпочтительно, 96 масс.% метанола и менее 4 масс.% воды. Метаноловым растворителем, предпочтительно, является технический метанол, поток растворителя, рекуперируемого при обработке реакционной смеси эпоксидирования, или их смесь. Метаноловый растворитель, предпочтительно, пропускается через неподвижный слой катализатора в режиме нисходящего потока и, более предпочтительно, расход регулируется так, чтобы поддерживать капельный поток в неподвижном слое катализатора. Регенерирование может выполняться при постоянной температуре или с использованием программно изменяемой температуры. Пропускание метанолового растворителя через неподвижный слой катализатора, предпочтительно, начинается при температуре реакции эпоксидирования. Затем температура поднимается по меньшей мере до 100°C и поддерживается на уровне по меньшей мере 100°C в течение времени, необходимого для доведения процедуры до конца. Затем, температура снижается обратно до температуры реакции эпоксидирования. Наконец, поток метанола останавливается, либо возобновляется эпоксидирование подачей пропилена и пероксида водорода в реактор с трубным пучком. При таком температурном программировании, подъем и снижение температуры, предпочтительно, выполняется со скоростью от 5 до 30°C/ч. В процессе регенерирования, давление регулируется таким образом, чтобы поддерживать основную часть метанолового растворителя в жидком состоянии. Необходимое давление может быть получено как давление собственного пара при испарении части метанолового растворителя, либо подачей инертного газа, например азота. По меньшей мере часть раствора, проходящего через неподвижный слой катализатора, может быть повторно использована для регенерирования катализатора без предварительной очистки. Предпочтительно, метаноловый растворитель пропускается через неподвижный слой катализатора без повторного использования в течение периода времени, составляющего от 2% до 70% времени, используемого для регенерации, после чего весь метаноловый растворитель, прошедший через неподвижный слой катализатора, возвращается на регенерацию, образуя замкнутый контур промывания катализатора метаноловым растворителем на оставшуюся часть времени регенерации. Этим сокращается количество метанола, необходимого для регенерации катализатора.

Оксид пропилена, получаемый при эпоксидировании пропилена, может быть отделен от реакционной смеси, выходящей из конца реакционных трубок, любым известным в уровне техники способом.

Предпочтительно, давление реакционной смеси снижается, и образующиеся при падении давления пары пропилена снова сжимаются и охлаждаются с выделением пропилена конденсацией. Сжатые пары пропилена, предпочтительно, подаются в ректификационную колонну и разделяются на головной продукт, содержащий непрореагировавший пропилен, и кубовой продукт, содержащий соединения с точкой кипения выше, чем у пропилена, например, оксид пропилена и метаноловый растворитель. Головной продукт, содержащий непрореагировавший пропилен, может быть повторно использован в реакции эпоксидирования. Кубовой продукт может быть соединен с жидкой смесью, оставшейся после снижения давления. Жидкая смесь, оставшаяся после снижения давления, предпочтительно, разделяется перегонкой в колонне предварительного разделения с получением головного продукта, содержащего оксид пропилена, метанол и остаточный пропилен, и кубового продукта, содержащего метанол, воду и непрореагировавший пероксид водорода. Колонна предварительного разделения работает в режиме, обеспечивающем получение головного продукта, содержащего от 20 до 60% метанола, который находился в жидкой фазе предшествовавшего шага снижения давлении. Колонна предварительного разделения, предпочтительно, имеет от 5 до 20 теоретически возможных ступеней разделения в отпарной секции и менее 3 теоретически возможных ступеней в ректификационной секции, и, наиболее предпочтительно, работает без противотока и без ректификационной секции, для минимизации времени пребывания оксида пропилена в колонне предварительного разделения. Эта колонна, предпочтительно, работает при давлении от 0,16 до 0,3 МПа. Оксид пропилена и метанол конденсируется из головного продукта колонны предварительного разделения, а пропилен, предпочтительно, выпаривается из полученного конденсата в выпарной колонне пропилена, поток кубового продукта которой содержит оксид пропилена и метанол, по существу не содержие пропилена.

Оксид пропилена, предпочтительно, отделяется от потока кубового продукта выпарной колонны пропилена экстрактивной перегонкой с

использованием воды в качестве экстракционного раствора. Экстрактивная перегонка, предпочтительно, проводится с подачей дополнительного химически активного соединения, содержащего незамещенную NH_2 группу и способного на реакцию с уксусным альдегидом во время экстрактивной перегонки, как это описано в WO 2004/048335. Экстрактивная перегонка с химически активным соединением обеспечивает получение оксида пропилена высокой чистоты, содержащего менее 50 промиль карбонильных соединений.

Метанол может быть извлечен из кубового продукта колонны предварительного разделения посредством выпаривания. Предпочтительно, кубовой продукт колонны предварительного разделения подвергается каталитической гидрогенизации водородом для удаления непрореагировавшего пероксида водорода, оставшегося от шага а), как это описано в WO 03/093255, перед отделением метанола выпариванием. Подобная каталитическая гидрогенизация снижает количество карбонильных соединений и ацеталей в метаноле, отделенном выпариванием, что предпочтительно, когда метанол повторно используется для реакции в шаге а). Кубовый продукт экстрактивной перегонки, предпочтительно, объединяется с кубовым продуктом колонны предварительного разделения, предпочтительно, перед его гидрогенизацией, для извлечения метанола. Если в качестве химически активного соединения в экстрактивной перегонке используется гидразин, то при воздействии каталитической гидрогенизацией на кубовой продукт экстрактивной перегонки, непрореагировавшие гидразин и гидразоны, образовавшиеся из карбонильных соединений, преобразуются в аммиак и амины. Извлеченный метанол может быть повторно использован как растворитель в реакции эпоксидирования. Предпочтительно, извлеченный метанол или кубовой продукт колонны предварительного разделения, в частности, объединенный с кубовым продуктом экстрактивной перегонки и, предпочтительно, после каталитической гидрогенизации, подвергается обработке для удаления органических азотных соединений, как это описано в WO 2004/048354, более предпочтительно, посредством обработки кислотой. Наиболее предпочтительно, извлеченный метанол пропускается над катионообменным фильтром в форме водорода перед его повторным использованием в реакции эпоксидирования. Удаление органических азотных соединений, в частности аминов, предотвращает

снижение активности катализатора из силикалита титана при повторном использовании метанола.

На фиг. 1 показан реактор с трубным пучком с одной дополнительной точкой отведения для хладагента, разделительными перегородками в рубашке охлаждения и хладагентом, циркулирующим во вторичном контуре охлаждения, который, предпочтительно, используется в способе в соответствии с изобретением.

Реактор (1) с трубным пучком содержит множество параллельных реакционных трубок (2) и рубашку (3) охлаждения, в которой заключены эти реакционные трубки. Рубашка охлаждения содержит трубные решетки на входе (5) реакционных трубок и на конце (7) реакционных трубок, отделяющие входное пространство реактора, соединенное со входом всех параллельных реакционных трубок, от рубашки охлаждения, и отделяющие выходное пространство реактора, соединенное со концами всех параллельных реакционных трубок, от рубашки охлаждения. Рубашка охлаждения также имеет точку (4) подачи хладагента вблизи входа (5) реакционных трубок, точку (6) отведения хладагента вблизи выхода (7) реакционных трубок и дополнительную точку (8) отведения хладагента в направлении навстречу потоку от точки (6) отведения хладагента вблизи конца (7) реакционных труб. Рубашка охлаждения также содержит разделительные перегородки (9), установленные поперек реакционных трубок через часть поперечного сечения рубашки охлаждения, которые расположены в шахматном порядке по длине реакционных трубок для придания движению хладагента поперечного направления относительно реакционных трубок. Между разделительными перегородками и внутренней стенкой рубашки охлаждения имеется зазор, предназначенный для предотвращения образования областей застоя хладагента. Циркуляция хладагента обеспечивается циркуляционным насосом (10), установленным во вторичном контуре охлаждения, а его охлаждение обеспечивается посредством теплообменника (11) первичной охлаждающей средой. Ко входу (5) реакционных трубок через распределитель (13) непрерывно подается смесь (12), содержащая пропилен и пероксид водорода, а реакционная смесь (14), содержащая оксид пропилена, выходит на конце (7) реакционных трубок.

Примеры

Эпоксидирование пропилена осуществлялось в опытно-промышленном реакторе, имеющем одиночную вертикальную реакционную трубку длиной 13,4 м, заключенную в рубашку охлаждения. В середине реакционной трубки установлен ряд датчиков температуры, интервал между которыми составляет 0,5 м. В реакционной трубке располагался неподвижный слой катализатора из экструдированного силикалита титана длиной 12,8 м, считая от точки на расстоянии 0,6 м от входа в реакционную трубку. Давление в реакторе поддерживалось на уровне 26 МПа подачей азота. Смесь, содержащая 40 масс.% пропилена, 11 масс.% водного раствора пероксида водорода концентрацией 70 масс.% и 49 масс.% метанола, подавалась сверху реакционной трубки и пропускалась через неподвижный слой катализатора в режиме капельного потока. В рубашку охлаждения подавалось 225 кг/ч охлаждающей воды в точке подачи вблизи входа реакционной трубки, и вся охлаждающая вода выходила из рубашки охлаждения в точке отведения вблизи конца реакционной трубки. После достижения стационарного режима, датчиками температуры измерялось распределение A температуры, показанное на фиг. 2 (зависимость температуры в °C от расстояния вдоль реакционной трубки в м). Температуры в середине неподвижного каталитического слоя, измеряемые, начиная с расстояния 1,5 м, по направлению движения потока к концу реакционной трубки, составляли в интервале от 42,4 до 44,7°C с максимальным разбросом 2,3°C.

Затем эксперимент продолжался с отведением 75 кг/ч охлаждающей воды в точке отведения, расположенной на расстоянии 3 м вдоль реакционной трубки по направлению потока, при этом остальные 150 кг/ч охлаждающей воды отводились в точке отведения вблизи конца реакционной трубки. После достижения стационарного режима работы, датчиками температуры измерялось распределение B температуры, показанное на фиг. 2. Температуры в середине неподвижного каталитического слоя, измеряемые, начиная с расстояния 1,5 м, по направлению движения потока к концу реакционной трубки, составляли в интервале от 42,7 до 43,7°C с максимальным разбросом 1,0°C.

Данный пример показывает, что часть хладагента, отводимая в дополнительной точке отведения, обеспечивает более равномерное распределение температуры по длине неподвижного каталитического слоя, по

сравнению с вариантом отведения всего хладагента вблизи конца реакционной трубки.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ эпоксидирования пропилена непрерывной реакцией пропилена с пероксидом водорода в присутствии катализатора из силикалита титана в реакторе (1) с трубным пучком, содержащем множество параллельных реакционных трубок (2), и заключающую эти трубки рубашку (3) охлаждения, имеющую точку (4) подачи хладагента вблизи входа (5) реакционных трубок и точку (6) отведения хладагента вблизи конца (7) реакционных трубок, причем катализатор выполнен в виде неподвижного слоя в реакционных трубках, смесь, содержащую пропилен и пероксид водорода, непрерывно подают на вход реакционных трубок, а реакционную смесь, содержащую оксид пропилена, выводят на конце реакционных трубок, **отличающийся тем**, что рубашка охлаждения имеет по меньшей мере одну дополнительную точку (8) отведения хладагента, расположенную вверх по потоку от точки (6) отведения хладагента вблизи конца (7) реакционных трубок, хладагент подают в точку подачи хладагента, часть хладагента, подводимого к этой точке подачи, отводят в по меньшей мере одной дополнительной точке отведения, а остаток выводят через точку (6) отведения вблизи конца реакционных трубок.

2. Способ по п. 1, в котором по меньшей мере одна дополнительная точка отведения расположена в пределах интервала от 15 до 70% длины реакционных трубок.

3. Способ по п. 1 или 2, в котором в по меньшей мере одной дополнительной точке отведения отводится от 10 до 70% подводимого хладагента.

4. Способ по любому из п.п. 1-3, в котором хладагентом является вода, циркулирующая во вторичном контуре охлаждения.

5. Способ по любому из п.п. 1-4, в котором в рубашке охлаждения поперек реакционных трубок установлены разделительные перегородки (9) через часть поперечного сечения рубашки охлаждения, направляющие движение хладагента

поперек реакционных трубок, причем эти перегородки имеют отверстия, находящиеся вблизи внутренней стенки рубашки охлаждения или прилегающие к ней, либо зазор между перегородкой и внутренней стенкой рубашки охлаждения.

6. Способ по любому из п.п. 1-5, в котором в дополнительной точке отведения хладагент сначала не отводится, пока конверсия пероксида водорода не снизится до заданного значения из-за снижения активности катализатора, после чего начинается отведение увеличивающейся части хладагента в дополнительной точке отведения для поддержания по существу постоянной конверсии пероксида водорода.

7. Способ по п. 6, в котором отведение хладагента в дополнительной точке отведения растет, пока часть хладагента, отводимого в дополнительной точке отведения, не достигнет заданного значения, после чего часть хладагента, отводимого в дополнительной точке отведения, поддерживается в пределах 0,8-1,2 заданной величины, а температура хладагента повышается для поддержания по существу постоянной конверсии пероксида водорода.

8. Способ по любому из п.п. 1-7, в котором параллельные реакционные трубки расположены вертикально, а смесь, содержащую пропилен, пероксид водорода и метаноловый растворитель, пропускают через реакционные трубки нисходящим потоком в капельном режиме.

9. Способ по п. 8, в котором смесь, содержащая пропилен, пероксид водорода и метаноловый растворитель, имеет две жидких фазы, первую фазу с высоким содержанием пропилена и вторую фазу с высоким содержанием метанола и пероксида водорода.

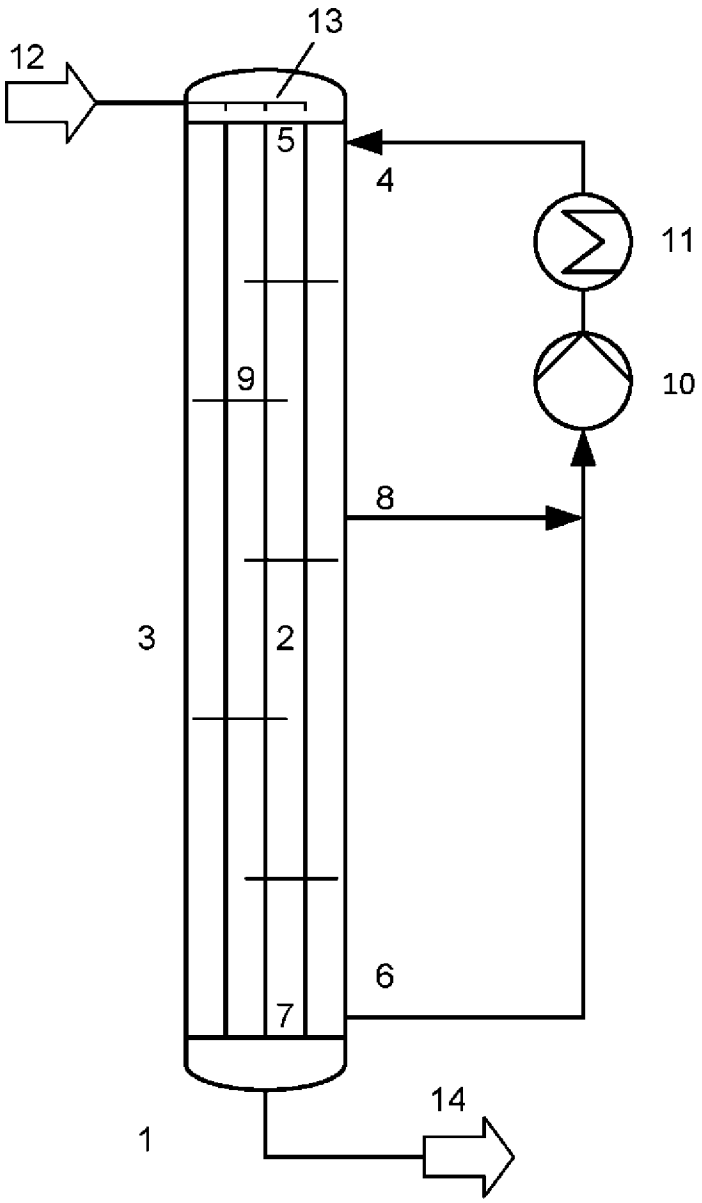
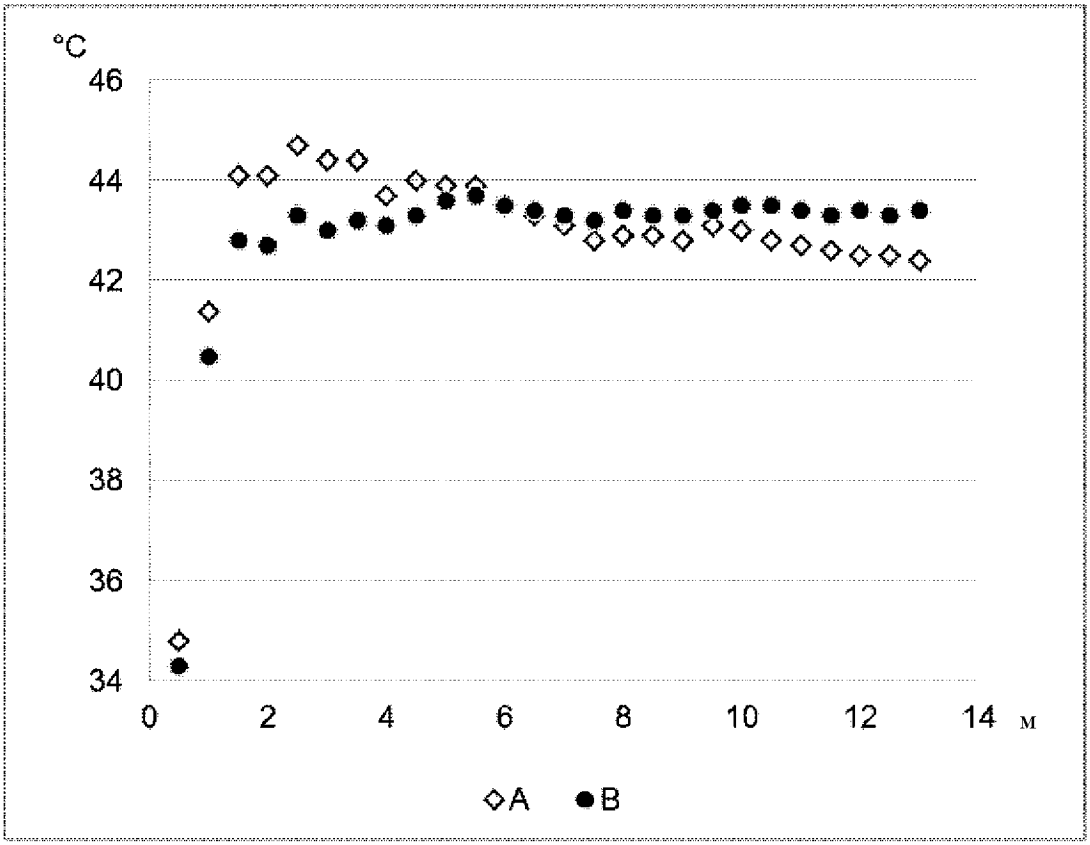
10. Способ по любому из п.п. 1-9, в котором пропилен реагирует с пероксидом водорода при температуре от 20 до 80°С и давлении от 1,9 до 5,0 МПа.

11. Реактор (1) с трубным пучком для непрерывного эпоксидирования пропилена, содержащий множество параллельных реакционных трубок (2) и заключающую эти трубки рубашку (3) охлаждения, имеющую точку (4) подачи хладагента вблизи входа (5) реакционных трубок и точку (6) отведения хладагента вблизи конца (7) реакционных трубок, **отличающийся тем**, что рубашка (3) охлаждения имеет по меньшей мере одну дополнительную точку (8) отведения хладагента, расположенную вверх по потоку от точки (6) отведения хладагента вблизи конца (7) реакционных трубок.

12. Реактор по п. 11, **отличающийся тем**, что по меньшей мере одна дополнительная точка отведения расположена в пределах интервала от 15 до 70% длины реакционных трубок.

13. Реактор по п. 11 или 12, **отличающийся тем**, что в рубашке охлаждения поперек реакционных трубок установлены разделительные перегородки (9) через часть поперечного сечения рубашки охлаждения, обеспечивающие направление движения хладагента поперек реакционных трубок, причем эти перегородки имеют отверстия, находящиеся вблизи внутренней стенки рубашки охлаждения или прилегающие к ней, либо зазор между перегородкой и внутренней стенкой рубашки охлаждения.

ФИГ. 1



ФИГ. 2