

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201892093** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2019.04.30

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

(22) Дата подачи заявки
2017.03.10

(54) **СПОСОБ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ПРОПИЛЕНА**

(31) 16161439.1

(32) 2016.03.21

(33) EP

(86) PCT/EP2017/055656

(87) WO 2017/162446 2017.09.28

(71) Заявитель:

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

(72) Изобретатель:

**Вёлль Вольфганг, Брендель Марк,
Егер Бернд, Бредемайер Нильс,
Кольбе Бербель, Ульрих Норберт,
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 настоящей заявке предлагается способ эпокси́дирования пропи́лена непрерывной реакцией пропи́лена с пероксидом водорода в метаноловом растворителе в присутствии профилированного катализатора из силикалита титана в реакторе с трубным пучком, во время запуска которой хладагент подается в рубашку охлаждения с расходом, соответствующим полной нагрузке реактора, и постоянной входной температурой в интервале от 20 до 50°C, метаноловый растворитель подается с расходом подачи, составляющим от 50 до 100% расхода подачи для полной нагрузки реактора, пероксид водорода подается с расходом подачи, начинающимся от величины, не превышающей 10% расхода подачи для полной нагрузки реактора, и увеличивающимся непрерывно или ступенчато для поддержания максимальной температуры в неподвижном слое не более 60°C, и разницы температур между максимальной температурой в неподвижном слое и температуры хладагента на входе не более 20°C, и пропилен подается с расходом подачи, составляющим от 20 до 100% от расхода подачи для полной нагрузки реактора, с повышением расхода подачи пропи́лена, когда молярное отношение пропи́лена к пероксиду водорода достигает молярного отношения, соответствующего полной нагрузке реактора.

A1

201892093

201892093

A1

СПОСОБ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ПРОПИЛЕНА

5 Область техники

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

Уровень техники

10 Эпоксидирование пропилена пероксидом водорода в жидкой фазе в присутствии катализатора из силикалита титана описано в EP 0100119A1. Реакция обычно выполняется с катализатором с неподвижным слоем при давлении более 10 бар, для достижения высокой концентрации пропилена в жидкой реакционной смеси. Эпоксидирование проходит с большим
15 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 1247806A1 описано эпоксидирование пропилена с использованием
20 катализатора из силикалита титана в реакторе с охлаждаемым неподвижным слоем, где хладагент имеет минимальную температуру 40 °C и ограничивает максимальную температуру катализатора с неподвижным слоем значением 60 °C. Для этого используются трубчатые или многотрубчатые реакторы с рубашкой охлаждения.

25 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.

30 Сущность изобретения

Было установлено, что высокая каталитическая активность свежего или регенерированного катализатора с неподвижным слоем из силикалита титана может приводить к растрескиванию профилированных элементов катализатора

во время пуска реакции эпоксидирования. Также было установлено, что высокая производительность получения оксида пропилена может быть достигнута за короткое время без растрескивания профилированных элементов катализатора, если реактор для эпоксидирования при пуске работает при полном охлаждении, подаче по меньшей мере 50% растворителя и по меньшей мере 20% пропилена, расход подачи пероксида водорода увеличивается со скоростью, обеспечивающей сохранение максимальной температуры неподвижного слоя, а также поддержание ниже заданного предела разницы между максимальной температурой в неподвижном слое и входной температурой хладагента.

Соответственно, предметом изобретения является способ эпоксидирования пропилена непрерывной реакцией пропилена с пероксидом водорода в метаноловом растворителе и в присутствии профилированного катализатора из силикалита титана в реакторе с трубным пучком, содержащем множество параллельных реакционных трубок и рубашку охлаждения, заключающую в себя эти реакционные трубки с находящимся внутри них катализатором в виде неподвижного слоя, при этом молярное соотношение пропилена и пероксида водорода составляет от 2,5:1 до 6:1 при полной (максимальной) нагрузке реактора,

причем во время запуска реакции со свежим или регенерированным катализатором до достижения полной нагрузки реактора:

хладагент подается в рубашку охлаждения с постоянным расходом, соответствующим полной нагрузке реактора, а входная температура хладагента поддерживается в основном постоянной в интервале от 20°C до 50°C;

метаноловый растворитель подается в реакционные трубки с расходом, составляющим от 50 до 100% расхода при полной нагрузке реактора;

пероксид водорода подается в реакционные трубки с расходом, составляющим вначале не более 10% от расхода при полной нагрузке реактора, и увеличивающимся непрерывно или ступенчато до уровня расхода при полной нагрузке реактора, причем это увеличение расхода обеспечивает поддержание максимальной температуры в неподвижном слое, не превышающей 60°C, и разности между температурой неподвижного слоя и температурой хладагента на входе, не превышающей 20°C; и

пропилен подается в реакционные трубки с расходом, составляющим от 20 до 100% от расхода при полной нагрузке реактора, причем расход пропилена увеличивается, когда молярное соотношение пропилена и пероксида водорода достигает величины молярного соотношения при полной нагрузке реактора.

5 Подробное описание осуществления изобретения

В способе в соответствии с изобретением пропилен непрерывно реагирует с пероксидом водорода в метаноловом растворителе в присутствии формованного катализатора из силикалита титана в реакторе с трубным пучком, содержащем множество параллельных реакционных трубок и рубашку охлаждения, 10 заключающую в себя эти реакционные трубки с находящимся внутри них катализатором в виде неподвижного слоя. Способ в соответствии с изобретением включает запуск реакции со свежим или регенерированным катализатором, после чего реакция проводится при полной нагрузке реактора. Термин "полная/максимальная нагрузка реактора" относится к работе реактора при 15 максимальном расходе подачи пероксида водорода.

Пропилен может содержать пропан, предпочтительно в молярном отношении пропана к пропилену, составляющему от 0,001 до 0,15 и, более предпочтительно, от 0,08 до 0,12. Пероксид водорода может быть использован в виде водного раствора, предпочтительно содержащего от 30 до 75 масс.% 20 пероксида водорода и, более предпочтительно, от 40 до 70 масс.%. Метаноловым растворителем может быть технический метанол, поток растворителя, рекуперированный при обработке реакционной смеси эпоксицирования, или их смесь. Метаноловый растворитель, предпочтительно, используется в весовом соотношении от 0,5 до 20 по отношению к количеству водного раствора 25 пероксида водорода.

Пропилен имеет избыточное содержание относительно количества пероксида водорода, и при полной нагрузке реактора молярное соотношение пропилена и пероксида водорода составляет в интервале от 2,5:1 до 6:1, предпочтительно, от 3:1 до 5:1.

30 Способ в соответствии с изобретением осуществляется в 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
5 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
10 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
15 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
20 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
25 охлаждения, и отделяющих выходное пространство реактора, соединенное с
концами всех параллельных реакционных трубок, от рубашки охлаждения.
Рубашка охлаждения может также иметь по меньшей мере одну или более
дополнительных точек отведения хладагента, расположенную в направлении
навстречу потоку от точки отведения хладагента вблизи концов реакционных
30 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
5 дополнительных точек отведения хладагента, они, предпочтительно, располагаются на разных расстояниях по длине вдоль реакционных трубок.

Реактор с трубным пучком, предпочтительно, содержит вторичный контур охлаждения с по меньшей мере одним циркуляционным насосом и по меньшей мере одним теплообменником, для охлаждения хладагента посредством
10 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,
15 использующий испарение воды в воздухе для охлаждения хладагента.

В предпочтительном варианте выполнения, реактор с трубным пучком 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.
20 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
25 осуществления способа в соответствии с изобретением с "капельным" (прерывистым) потоком жидкости в неподвижном слое катализатора.

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

Реактор с трубным пучком, 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.

Реакция проводится в присутствии профилированного 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. Профилирование может быть выполнено любым известным в уровне техники способом формования порошка силикалита титана. Предпочтительно, профилированный катализатор из силикалита титана изготавливается экструзионным процессом, в котором тестоподобная масса из порошка силикалита титана, жидкости связующего вещества или его прекурсора и, опционально, технологических добавок, продавливается сквозь фильер, формованные нити нарезаются, сушатся для получения неспеченых элементов и подвергаются обжигу для формирования экструдатов. Таким образом, профилированный силикалит титана, предпочтительно, имеет вид экструдатов, предпочтительно, цилиндрической формы, у которых кромки на концах цилиндров могут быть, в частности, скруглены. Цилиндры катализатора такой формы, предпочтительно, имеют диаметр от 1 до 5 мм и длину от 2 до 7 мм. Экструдаты, предпочтительно, содержат связующий материал – кремнезем. Подходящими прекурсорами связующего материала из кремнезема, которые

могут быть использованы в процессе экструзии, являются коллоидальный или осажденный диоксид кремния, силикатные золи, силиконовые смолы или силиконовые масла, например, полидиметилсилоксаны, и тетраалкоксисиланы, например, тетраэтоксисилан. Формование может проводиться с использованием обожженного порошка силикалита титана или необожженного порошка силикалита титана, но содержащего молекулы матрицы в структуре цеолита. Когда формование выполняется с необожженным порошком силикалита титана, обжиг катализатора проводится после профилирования для удаления матрицы из структуры цеолита.

10 Неподвижный слой катализатора, предпочтительно, занимает свыше 70% длины реакционных трубок, более предпочтительно, свыше 90-98% длины реакционных трубок. В предпочтительном варианте выполнения, до неподвижного слоя 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.

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

25 Реакция, предпочтительно, проводится при давлении по меньшей мере 1,9 МПа. 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. 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.

30 Смесь, содержащую пропилен, пероксид водорода и метаноловый растворитель, 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, при полной нагрузке реактора. 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 эпексидирования раскрыты в WO 02/0858783 на стр. 8, строка 23 - стр. 9, строка 15. Предпочтительно, два подводимых жидких потока подаются по отдельности в реакционные трубки, при этом первый подводимый жидкий поток содержит пероксид водорода и метаноловый растворитель, а второй подводимый жидкий поток содержит пропилен. Раздельная подача двух жидких подводимых потоков в реакционные трубки позволяет достичь одинакового молярного соотношения пропилена и пероксида водорода в каждой реакционной трубке в условиях реакции, когда исходная смесь пропилена, пероксида водорода и метанолового растворителя не полностью перемешана и может образовывать две отдельные жидкие фазы.

Более предпочтительно, реакция эпексидирования 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°C, более предпочтительно, от 25 до 60°C. Через рубашку охлаждения пропускается хладагент для отведения тепла, выделяющегося при реакции эпексидирования. Температура и количество хладагента, подводимого к точке подачи хладагента, и, при наличии у рубашки охлаждения дополнительной точки отведения для хладагента, часть хладагента, отводимая в этой дополнительной точки

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 5 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, подводимого к точке подачи, предпочтительно устанавливается на 3-13°C ниже максимальной температуры неподвижного слоя катализатора при полной нагрузке реактора. Когда хладагент отводится в 10 дополнительной точке отведения, часть хладагента, отводимого в дополнительной точке отведения, предпочтительно, составляет от 10 до 70%, более предпочтительно, от 30 до 55%. Когда реактор с трубным пучком имеет несколько дополнительных точек отведения хладагента, хладагент может быть отведен только в одной или в нескольких дополнительных точках отведения 15 одновременно, либо хладагент может отводиться в нескольких разных точках отведения по ходу реакции.

Важной частью предложенного в изобретении способа являются условия работы во время пуска реакции со свежим или регенерированным катализатором, пока не будет достигнута полная нагрузка реактора.

20 Во время запуска реакции, хладагент подается в рубашку охлаждения с постоянным расходом, соответствующим полной нагрузке реактора. Входная температура хладагента поддерживается в основном постоянной на уровне в интервале от 20°C до 50°C, а изменения температуры хладагента в ходе пуска реакции, предпочтительно, менее 10°C, предпочтительно, менее 7°C.

25 Метаноловый растворитель подается в реакционные трубки во время пуска реакции с расходом подачи, составляющем от 50 до 100% расхода подачи при полной нагрузке реактора. Расход подачи метанола во время пуска реакции, предпочтительно, составляет от 60 до 100% расхода подачи при полной нагрузке реактора.

30 Пероксид водорода подается в реакционные трубки во время пуска реакции с расходом, начиная от величины не более 10% от расхода при полной нагрузке реактора, и увеличивается непрерывно или ступенчато до расхода, соответствующего полной нагрузке реактора. Расход подачи пероксида водорода

увеличивается для поддержания максимальной температуры в неподвижном слое, не превышающей 60°C, и разницы температур между максимальной температурой в неподвижном слое и входной температурой хладагента, не превышающей 20°C. Предпочтительно, расход подачи пероксида водорода

5 увеличивают для поддержания разницы между максимальной температурой в неподвижном слое и входной температурой хладагента в интервале от 1 до 13°C. Когда расход подачи пероксида водорода составляет от 50% до 100% расхода

10 подачи для полной нагрузки реактора, разница между максимальной температурой в неподвижном слое и температурой хладагента на входе, предпочтительно, поддерживается в интервале от 4 до 13°C. Когда расход

15 подачи пероксида водорода повышается ступенчато, дискретное изменение, предпочтительно, не превышает 20% расхода подачи для полной нагрузки реактора, более предпочтительно, не более 10% расхода подачи для полной

20 нагрузки реактора. Предпочтительно, увеличение расхода подачи пероксида водорода выполняется с расходом или шагом достаточно небольшим для

25 поддержания максимальной температуры в неподвижном слое, не превышающей 50°C.

Пропилен подается в реакционные трубки во время запуска реакции с расходом подачи, составляющим от 20 до 100% расхода подачи при полной

20 нагрузке реактора. Если начальный расход подачи пропилена меньше расхода подачи при полной нагрузке реактора, расход подачи пропилена увеличивают, когда молярное отношение пропилена к пероксиду водорода достигает

25 молярного отношения при полной нагрузке реактора. Молярное отношение пропилена к пероксиду водорода во время пуска реакции будет, поэтому, по меньшей мере также велико, как и для полной нагрузки реактора, и вначале

30 может быть еще выше. Расход подачи пропилена во время пуска реакции, предпочтительно, составляет по меньшей мере 50% расхода подачи для полной нагрузки реактора для достижения высокой избирательности в отношении

получения оксида пропилена и сокращения продолжительности фазы пуска.

Продолжительность пуска реакции от начала подачи пероксида водорода до

30 достижения полной нагрузки реактора обычно составляет от 1 до 300 ч, предпочтительно, от 2 до 140 ч.

Достаточно медленное повышение расхода подачи пероксида водорода для поддержания максимальной температуры в неподвижном слое на уровне не более 60°, и разницы температур между максимальной температурой в неподвижном слое и температурой хладагента на входе на уровне не более 20°C, предотвращает растрескивание профилированных элементов катализатора во время пуска реакции эпоксицирования. Подача метанолового растворителя с расходом, составляющим от 50 до 100% расхода для полной нагрузки реактора, и хладагента с расходом, соответствующим полной нагрузке реактора, во время пуска реакции эпоксицирования позволяет достичь полной нагрузки реактора за более короткое время по сравнению с пуском реакции эпоксицирования при более низких расходах растворителя, как это было бы в случае пуска реакции эпоксицирования с соотношениями пропилена, пероксида водорода и метанолового растворителя при пониженных расходах всех этих компонентов.

В предпочтительном варианте выполнения, для повышения избирательности процесса эпоксицирования, в подводимый в реактор поток добавляют аммиак, предпочтительно, в метаноловый растворитель, в количестве от 100 до 3000 промилле, предпочтительно, от 300 до 2000 промилле, при полной нагрузке реактора, относительно веса пероксида водорода, подводимого при полной нагрузке реактора. Предпочтительно, аммиак подводится в постоянном отношении к количеству пероксида водорода для проведения реакции при полной нагрузке реактора. Во время пуска реакции, аммиак, предпочтительно, подводится с расходом подачи, составляющим от 20 до 100% расхода подачи для полной нагрузки реактора. Когда начальный расход подачи аммиака меньше расхода подачи для полной нагрузки реактора, расход подачи аммиака увеличивают, если соотношение аммиака и пероксида водорода достигает соотношения, характерного для полной нагрузки реактора. Соотношение аммиака и пероксида водорода во время пуска реакции поэтому, предпочтительно, по меньшей мере соответствует соотношению для полной нагрузки реактора и исходно может быть выше. Расход подачи аммиака во время пуска реакции, предпочтительно, составляет по меньшей мере 40% расхода подачи для полной нагрузки, для достижения высокой избирательности в отношении оксида пропилена. Добавление аммиака в подводимый поток во время пуска реакции позволяет ускорить нарастание расхода подачи пероксида

водорода и, тем самым, снизить продолжительность пуска реакции от начала подачи пероксида водорода до достижения полной нагрузки реактора. Во время запуска реакции, метаноловый растворитель и аммиак, предпочтительно, подаются в реакционные трубки в течение периода от 15 мин до 24 ч перед началом подачи пероксида водорода, для нейтрализации кислотности свежего или регенерированного катализатора и быстрого достижения высокой селективности в отношении оксида пропилена.

Свежий или сухой регенерированный профилированный катализатор из силикалита титана, предпочтительно, обрабатывается метанолом перед пуском реакции. Обработка катализатора может проводиться контактом с парами метанола или газовым потоком, содержащим пары метанола. Предпочтительно, катализатор обрабатывается контактом с первой кондиционирующей жидкостью, содержащей более 60 масс.% воды и менее 40 масс.% метанола, для получения кондиционированного катализатора и, в частности, дальнейшим контактом с по меньшей мере одной другой кондиционирующей жидкостью с более высоким содержанием метанола, чем содержание метанола в первой кондиционирующей жидкости, при этом по меньшей мере одна из кондиционирующих жидкостей содержит воду и метанол в количестве от 25 до 45 масс.%. Суммарное количество воды и метанола в кондиционирующих жидкостях, предпочтительно, составляет по меньшей мере 95 масс.%. Контакт с одной или более кондиционирующими жидкостями, предпочтительно, осуществляется в соответствии с описанием, приведенным в международной патентной заявке РСТ/EP2015/066814. Обработка сухого профилированного силикалита титана описанным выше способом предотвращает растрескивание профилированного катализатора при контакте с жидким метаноловым растворителем во время запуска реакции.

Катализатор из силикалита титана будет постепенно терять каталитическую активность в ходе непрерывного эпоксидирования пропилена пероксидом водорода при полной нагрузке реактора. Температура и количество хладагента, подаваемого в рубашку охлаждения, и, при использовании дополнительной точки отведения хладагента, часть хладагента, отводимого в дополнительной точке отведения, предпочтительно, подвергаются регулированию для компенсации снижения активности катализатора. Предпочтительно, температуру

реакции увеличивают для сохранения достаточного уровня конверсии пероксида водорода, несмотря на снижение активности катализатора.

5 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°C через неподвижный слой катализатора, пропусканием потока растворителя через слой катализатора или пропусканием раствора пероксида водорода через слой катализатора в отсутствие пропилена.

15 Катализатор из силикалита титана, предпочтительно, регенерируется пропусканием метанолового растворителя через неподвижный слой катализатора при температуре от 100 до 200°C 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, рекуперированного 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 эпокси́дирования. Наконец, поток метанола останавливается, либо возобновляется эпокси́дирование подачей пропи́лена и перокси́да водоро́да 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.

После замены или регенерирования катализатора из силикалита титана, реакцию эпокси́дирования возобновляют, осуществляя пуск реакции, как это было описано выше.

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

Предпочтительно, давление реакционной смеси снижается, и образующиеся при падении давления пары пропи́лена снова сжимаются и охлаждаются с выделением пропи́лена конденсацией. Сжатые пары пропи́лена, предпочтительно, подаются в ректификационную колонну и разделяются на головной продукт, содержащий непрореагировавший пропи́лен, и кубовой продукт, содержащий соединения с точкой кипения выше, чем у пропи́лена, например, оксид пропи́лена и метаноловый растворитель. Головной продукт, содержащий непрореагировавший пропи́лен, 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, предпочтительно, работает в режиме, обеспечивающем получение головного продукта, содержащего от 20 до 60% метанола, который находился в жидкой фазе предшествовавшего шага снижения давления. 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 конденсируются 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, и по существу не содержит 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 промилле 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 эпоксицирования. 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 эпоксицирования. Удаление органических азотных соединений, в частности аминов, предотвращает снижение активности катализатора из силикалита титана при повторном использовании метанола.

25 Пример

Расходы подачи, подходящие для пуска реакции эпоксицирования, в которой пропилен реагирует с 70 масс.% водного раствора пероксида водорода в метаноловом растворителе в весовом соотношении 3,62:1:4,48 при полной нагрузке реактора с добавлением 1000 промилле аммиака, с использованием 30 экструдированного катализатора из силикалита титана в реакторе с трубным пучком, охлаждаемым водой при температуре 25°C, и 10% ступенчатым увеличением расхода подачи для полной нагрузки реактора, приведены в таблице 1. В таблице 1 также даны величины разницы ΔT между максимальной

температурой в неподвижном слое и температурой хладагента на входе и промежутка времени от начала подачи пероксида водорода, которое может быть достигнуто с этой процедурой пуска.

Таблица 1

Расходы подачи в % от расходов подачи при полной нагрузке реактора				ΔT в °C	Время от начала подачи пероксида водорода, в часах
Пероксид водорода	Метанол	Пропилен	Аммиак		
0	100	60	50	0	
10	100	60	50	1,0	0
20	100	60	50	1,9	1
30	100	60	50	2,0	1,25
40	100	60	50	3,6	1,5
50	100	60	50	4,9	1,75
60	100	60	60	5,3	2
70	100	70	70	7,8	3
80	100	80	80	8,6	4
90	100	90	90	9,6	8
100	100	100	100	11,3	25

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ эпексидирования пропилена непрерывной реакцией пропилен с пероксидом водорода в метаноловом растворителе в присутствии профилированного катализатора из силикалита титана в реакторе с трубным пучком, содержащем множество параллельных реакционных трубок и рубашку охлаждения, заключающую эти реакционные трубки с катализатором, расположенным в виде неподвижного слоя в реакционных трубках, причем молярное отношение пропилен к пероксиду водорода находится в интервале от 2,5:1 до 6:1 при полной нагрузке реактора, а во время запуска реакции со свежим или регенерированным катализатором до достижения полной нагрузки реактора:

подают хладагент в рубашку охлаждения с постоянным расходом, соответствующим полной нагрузке реактора, поддерживая входную температуру хладагента в основном постоянной в интервале от 20 до 50°C;

подают метаноловый растворитель в реакционные трубки с расходом подачи, составляющим от 50 до 100% расхода подачи для полной нагрузки реактора;

подают пероксид водорода в реакционные трубки с расходом подачи, начинающимся от величины, не превышающей 10% расхода подачи для полной нагрузки реактора, и увеличивающимся непрерывно или ступенчато до расхода для полной нагрузки реактора, с повышением расхода подачи пероксида водорода для поддержания максимальной температуры в неподвижном слое не более 60°C, и разницы температур между максимальной температурой в неподвижном слое и температурой хладагента на входе не более 20°C; и

подают пропилен в реакционные трубки с расходом подачи, составляющим от 20 до 100% от расхода подачи для полной нагрузки реактора, с повышением расхода подачи пропилен, когда молярное отношение пропилен к пероксиду водорода достигает молярного отношения, соответствующего полной нагрузке реактора.

2. Способ по п. 1, в котором параллельные реакционные трубки располагаются вертикально, а смесь, содержащую пропилен, пероксид водорода

и метаноловый растворитель, пропускают через реакционные трубки нисходящим капельным потоком.

3. Способ по п. 2, в котором первый жидкий подводимый поток, содержащий пероксид водорода и метаноловый растворитель, и второй жидкий подводимый поток, содержащий пропилен, подают по отдельности в реакционные трубки.

4. Способ по любому из п.п. 1-3, в котором во время запуска реакции расход подачи пероксида водорода увеличивается ступенчато с шагами не более 20%, предпочтительно, не более 10% от расхода подачи для полной нагрузки реактора.

5. Способ по любому из п.п. 1-4, в котором пропилен используют в виде смеси с пропаном, с весовым отношением пропана к суммарному количеству пропана и пропилена, составляющим от 0,001 до 0,15, предпочтительно, от 0,08 до 0,12.

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